

# Die Rolle von Vanadium bei der Partialoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure an Heteropolysäuren

## Eine *In-situ*-Raman-Studie



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades  
Doktor-Ingenieur  
(Dr.-Ing.)

Dissertation von  
**Krasimir Milenov Kantchev**

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel  
Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Kfm. Bastian J. M. Etzold

Darmstadt 2020

---

Tag der Einreichung: 26.Oktober 2020

Tag der mündlichen Prüfung: 14.Dezember 2020

Kantchev, Krasimir Milenov: Die Rolle von Vanadium bei der Partialoxidation von Methacrolein  
zu Methacrylsäure an Heteropolysäuren - Eine *in-situ*-Raman-  
Studie

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2021

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-133497

Veröffentlichung unter CC BY-NC-ND 4.0 International

<http://creativecommons.org/licenses/>

---

---

---

## Publikationen

---

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder auf Tagungen vorgestellt:

### Veröffentlichungen

N. Dürr, K. Kantchev, A. Drochner, H. Vogel, TP-Reaktionsstudie zum Einfluss von Wasser auf die Partialoxidation von Methacrolein an HPA-Katalysatoren, *Chem. Ing. Techn.* **2012**, 8, 1234 (Tagungsbeitrag).

### Vorträge

K. Kantchev, In-situ-Raman-Spektroskopie an HPA-Katalysatoren für die Selektivoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure, Doktorandentag der Technischen Universität Darmstadt, **2015**, 10. Juli, Darmstadt.

K. Kantchev, In-situ-Studien an Mischoxid-Katalysatoren für die heterogen katalysierte (Meth-)Acrolein-Oxidation, Bruker Anwendertreffen, **2014**, 11. - 12. November, Ettlingen.

N. Dürr, N. Menning, K. Kantchev, W. Rüttinger, A. Drochner, H. Vogel, The role of water in methacrolein oxidation on heteropoly acids, 7th World Congress On Oxidation Catalysis, **2013**, 8. - 12. Juni, St. Louis, Missouri, USA.

N. Dürr, K. Kantchev, A. Drochner, H. Vogel, Untersuchungen zum Wassereinfluss auf die heterogen katalysierte Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure an Heteropolysäuren mittels TP-Reaktion, ProcessNet Jahrestagung, **2012**, 11. - 13. September, Karlsruhe.

### Poster

D. Ohlig, K. Kantchev, M. Plank, M. Heid, S. Knoche, A. Drochner, H. Vogel, Selective oxidation of methacrolein on Mo/V/W mixed oxides under process-relevant conditions – a Raman-Study, 49. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, **2016**, 16. - 18. März, Weimar.

K. Kantchev, D. Ohlig, N. Dürr, A. Drochner, H. Vogel, Novel Insights into the Heteropoly Acid Catalyzed Oxidation of Methacrolein – an Operando Raman-GC Study, 24th North American Meeting, **2015**, 14. - 19. Juni, Pittsburgh, Pennsylvania, USA.

K. Kantchev, D. Ohlig, A. Drochner, H. Vogel, Die Dynamik der Struktur von Heteropolysäure-Katalysatoren unter prozessrelevanten Bedingungen – eine In-situ-Raman-Studie, 48. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, **2015**, 11. - 13. März, Weimar.

K. Kantchev, A. Drochner, H. Vogel, In-situ-Raman-Studie zur Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure an Heteropolysäuren, 47. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, **2014**, 12. - 14. März, Weimar.

---

---

N. Dürr, N. Menning, K. Kantchev, W. Rüttinger, A. Drochner, H. Vogel, The role of water in methacrolein oxidation on heteropoly acids, 7th World Congress On Oxidation Catalysis, **2013**, 8. - 12. Juni, St. Louis, Missouri, USA.

N. Dürr, K. Kantchev, A. Drochner, H. Vogel, Untersuchungen zur katalytischen Performance und Stabilität von Heteropolysäuresalzen bei der Partialoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure mittels TP-Reaktion, 45. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, **2012**, 14. - 16. März, Weimar.

---



---

---

## Danksagung

---

Zum Gelingen dieser Arbeit möchte ich all jenen danken, die mir in dieser schier endlosen Zeit mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben. Mein besonderer Dank gilt:

Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel für die Ermöglichung und Durchführung dieser Arbeit in seinem Arbeitskreis, seinem Vertrauen und Motivationskünsten, sowie der hervorragenden Betreuung durch ihn auch nach seiner Emeritierung.

Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Kfm. Bastian J. M. Etzold für die Übernahme des Korreferats.

Prof. Dr.-Ing. A. Drochner für seine stets vorhandene Diskussionsbereitschaft, seine unterstützenden Ratschläge und Worte sowie der Hilfe beim Korrekturlesen dieser Arbeit.

Dem MOX/HPA-Team Nadine Dürr, Nadine Menning, Maurice Heid, Stefan Knoche, Dominik Ohlig und Niklas Gora für die unvergessliche Zeit, die fruchtbaren Diskussionen und den abwechslungsreichen gemeinsamen außerdienstlichen Aktivitäten.

Dem CO<sub>2</sub>-Team Elisabeth Hocke, Lucien Beißwenger, Björn Kommoß, Christina Mokou und Kevin Vogel, dem NaWaRo-Team Heiner Busch, Fabian Bär, Jan Henning Curtze sowie Thomas Heydt für die Gespräche auf dem AK-Balkon und der AK-Küche sowie der gemeinsamen Zeit.

Dem gesamten Arbeitskreis Vogel für die tolle Kollegialität und die gute Zusammenarbeit.

Meinen Leidensgenossen Timo Dörr, Hendrik Spod, Matthias Fach, Heiko Fittler und Christian Pfeifer, die mich seit Oktober 2006 durch das gesamte Studium begleitet haben.

Der tatkräftigen Unterstützung und dem Fleiß, der im Rahmen von Abschlussarbeiten und Vertiefungspraktika durch Dominik Ohlig, Mona Hernsdorf, Hakan Atac und Nico Koslowski erbracht wurde und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Der *BASF SE* für die gemeinsamen Zusammenarbeit und die bereitgestellten Chemikalien.

Den Werkstätten der TU Darmstadt für ihre zügige Umsetzung meiner Aufträge und Hilfe beim Aufbau der neuen Versuchsanlage.

---

---

Meinen Kolleginnen und Kollegen bei Sanofi und dem Fexofenadin-Betrieb E614 im Industriepark Höchst, die mich seit über vier Jahren täglich motivieren mein Bestes zu geben und unter anderem auch diese Doktorarbeit zu finalisieren.

Meinen Eltern Irina und Milen Kantchev, meinen beiden Geschwistern Alexander Kantchev und Anita Falk und meiner Namenspatin und Großmutter Krasimira Dimitrova. Ohne ihre motivierende und moralische Unterstützung wäre ich niemals da, wo ich mich jetzt befinde.

Zu guter Letzt gilt mein allerherzlichster Dank meiner liebevollen Lebensgefährtin Franziska und ihrer großartigen Familie, die mich seit 2012 bei allem was ich mir vornehme bedingungslos unterstützen. Danke für alles Bisherige und für alles was noch kommt.

---

---

*... für diejenigen Menschen,  
die immer an mich geglaubt  
und mich unterstützt haben.*

---

---

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2012 bis November 2015 im Fachbereich Chemie am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel angefertigt.

---

---

# Inhaltsverzeichnis

---

<b>INHALTSVERZEICHNIS</b>	<b>I</b>
---------------------------	----------

<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</b>	<b>III</b>
------------------------------	------------

<b>1 EINLEITUNG UND MOTIVATION</b>	<b>1</b>
------------------------------------	----------

<b>2 STAND DER FORSCHUNG</b>	<b>3</b>
------------------------------	----------

<b>2.1 METHACRYLSÄURE</b>	<b>3</b>
2.1.1 INDUSTRIELLE HERSTELLUNG VON METHACRYLSÄURE UND METHYLMETHACRYLATEN	3
2.1.1 ANWENDUNGEN VON METHYLMETHACRYLATEN	6
<b>2.2 HETEROPOLYSÄUREN</b>	<b>7</b>
2.2.1 KEGGIN-TYP HPA	7
2.2.2 PROTONEN, KONSTITUTIONELLES – UND KRISTALLWASSER VON HPA	10
2.2.3 VANADOMOLYBDOPHOSPHORSÄUREN	11
2.2.4 CÄSIUMSALZE VON HPA	12
<b>2.3 HETEROGENE KATALYSE MIT HETEROPOLYSÄUREN</b>	<b>14</b>
2.3.1 AKTIVE PHASE UND AUSBILDUNG DER DEFECTSTRUKTUREN	14
2.3.2 KATALYSATORDESAKTIVIERUNG UND ZERFALL DER KEGGIN-ANIONEN	16
2.3.3 ROLLE VON WASSER IM FEEDGAS	17
2.3.4 MÖGLICHE MECHANISMEN DER KATALYSE MIT (VANADIUM-)HETEROPOLYSÄUREN	18
<b>2.4 IN-SITU-CHARAKTERISIERUNG VON KATALYSATOREN</b>	<b>21</b>
2.4.1 IN-SITU-RAMAN-SPEKTROSKOPIE	21
2.4.2 MESSZELLENDISIGN UND KONFOKALE RAMAN-MIKROSKOPIE	22

<b>3 AUFGABENSTELLUNG</b>	<b>25</b>
---------------------------	-----------

<b>4 EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>27</b>
-------------------------------	-----------

<b>4.1 KATALYSATORHERSTELLUNG</b>	<b>27</b>
4.1.1 NASSSCHEMISCHE HERSTELLUNG DER HPA-PRÄKURSORLÖSUNG	28
4.1.2 SPRÜHTROCKNUNG – ANLAGE UND DURCHFÜHRUNG	29
4.1.3 HPA-KATALYSATORPRÄKURSOR-MODIFIKATION DURCH <i>INCIPIENT WETNESS IMPREGNATION</i>	31
4.1.4 KALZINIERUNG – ANLAGE UND DURCHFÜHRUNG	33
<b>4.2 VERSUCHSAPPARATUR</b>	<b>35</b>
4.2.1 ROHRREAKTOR-KINETIKAPPARATUR MIT <i>IN-SITU</i> -RAMAN-MESSZELLE UND <i>ONLINE</i> -GC	35
4.2.2 <i>IN-SITU</i> -RAMAN-MESSZELLE UND KONFOKALES RAMAN-MIKROSKOP	38
4.2.3 TP-REAKTIONSAPPARATUR ZUR ABSCHÄTZUNG DER LANGZEITSTABILITÄT	40
<b>4.3 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG</b>	<b>41</b>
4.3.1 ALLGEMEINES MESSPROZEDERE AN DER ROHRREAKTOR-KINETIKAPPARATUR	41
4.3.2 BEGLEITENDE <i>IN-SITU</i> -RAMAN-ANALYTIK	43
4.3.3 ZUSAMMENFASSUNG DES STANDARD-EXPERIMENTS	44
4.3.4 STRESSTEST ZUR ABSCHÄTZUNG DER LANGZEITSTABILITÄT	45
<b>4.4 GRUNDLAGEN DER AUSWERTUNG</b>	<b>46</b>
4.4.1 BESTIMMUNG VON UMSATZ, SELEKTIVITÄT UND AUSBEUTE	46
4.4.2 AUSWERTUNG DER SPEKTROSKOPISCHEN DATEN UND RAMAN-BANDE BEI 187 cm <sup>-1</sup>	49

<b>5</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b>	<b>53</b>
<b>5.1</b>	<b>UNTERSUCHUNGEN MIT NICHT-MODIFIZIERTEN HETEROPOLYSÄUREN</b>	<b>53</b>
5.1.1	VERIFIZIERUNG DER REPRODUZIERBARKEIT	53
5.1.1.1	GC-ANALYTIK UND STANDARD-EXPERIMENT	54
5.1.1.2	KALZINIERUNG	55
5.1.1.3	KATALYSATORHERSTELLUNG	56
5.1.1.4	<i>IN-SITU</i> -RAMAN-SPEKTREN VON $\text{Cs}_2\text{V}$ -HPA	57
5.1.1.5	ZUSAMMENFASSUNG BZGL. DER REPRODUZIERBARKEIT	61
5.1.2	VERGLEICH DER BEOBACHTETEN RAMAN-SPEKTREN MIT LITERATURDATEN	62
5.1.2.1	KEGGIN-HETEROPOLYSÄUREN UND METALL-OXIDE	62
5.1.2.2	COKE-ABLAGERUNGEN	64
5.1.2.3	VANADYLKATION ( $\text{VO}^{2+}$ )	65
5.1.3	EINFLUSS VERSCHIEDENER FEEDGAS-KOMPOSITIONEN AUF DEN HPA-KATALYSATOR	66
5.1.3.1	EINFLUSS VON STICKSTOFF, SAUERSTOFF UND WASSER IM FEEDGAS	66
5.1.3.2	ALTERNIERENDE OXIDATIVE UND REAKTIVE FEEDGAS-ZUSAMMENSETZUNG	70
5.1.3.3	ALTERNIERENDE REDUKTIVE UND OXIDATIVE FEEDGAS-ZUSAMMENSETZUNG	73
5.1.3.4	EINFLUSS DER SAUERSTOFF-KONZENTRATION	76
5.1.3.5	EINFLUSS DER WASSER-KONZENTRATION	77
5.1.4	VERSALZUNGSREIHE DER VANADIUMHALTIGEN HETEROPOLYSÄURE ( $\text{Cs}_x\text{V}$ -HPA)	78
5.1.5	VERSALZUNGSREIHE DER VANADIUMFREIEN HETEROPOLYSÄURE ( $\text{Cs}_x$ -HPA)	82
5.1.6	ZUSAMMENFASSUNG DER VERSUCHE MIT NICHT-MODIFIZIERTEN HETEROPOLYSÄUREN	84
<b>5.2</b>	<b>VERSUCHE MIT MODIFIZIERTEN HETEROPOLYSÄUREN</b>	<b>86</b>
5.2.1	ORIENTIERENDE VERSUCHSREIHE ZUR <i>INCIPIENT WETNESS IMPREGNATION</i> AN HPA	87
5.2.2	REPRODUZIERBARKEIT DER VANADIUMPENTOXID/OXALSÄURE-ROUTE (VPO/OS-ROUTE)	90
5.2.3	BELADUNGSVARIATIONEN BZGL. DES ZUSÄTZLICH EINGEBRACHTEN VANADIUMS	92
<b>5.3</b>	<b>VERSUCHE AN EINEM INDUSTRIELLEN HPA-KATALYSATOR</b>	<b>94</b>
5.3.1	BENCHMARK-HPA-KATALYSATOR	95
5.3.2	MODIFIZIERUNG DES INDUSTRIE-HPA-KATALYSATORS DURCH IMPRÄGNIERUNG	98
5.3.3	AUSSCHLUSS VON PRÄPARATIONEFFEKTEN DER IMPRÄGNIERUNG ÜBER BLINDPROBEN	101
5.3.4	MASSENVARIATION BZGL. DER KATALYSATOREINWAAGE	104
5.3.5	LANGZEITSTABILITÄTS-ABSCHÄTZUNG MITTELS TP-REAKTIONSAPPARATUR	106
<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>	<b>111</b>
<b>7</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>119</b>
<b>8</b>	<b>ANHANG</b>	<b>123</b>
8.1	ROHRREAKTOR-KINETIKAPPARATUR	123
8.2	RAMAN-MIKROSKOP – BRUKER SENTERRA	125
8.3	<i>ONLINE</i> -GASCHROMATOGRAPH UND KALIBRIERUNG	126
8.4	KATALYSATOR UND VERSUCHSÜBERSICHT	128
8.5	VERWENDETE CHEMIKALIEN ZUR KATALYSATORHERSTELLUNG	130
8.6	HERSTELLUNG DER VANADYLHALTIGEN IMPRÄGNIERLÖSUNGEN	131

---

# Abkürzungsverzeichnis

---

## Abkürzungen für chemische Verbindungen:

CO <sub>x</sub>	Zusammenfassung von Kohlenmonoxid ( <u>C</u> O) und Kohlendioxid (CO <sub>2</sub> )
ES	<u>E</u> ssig <u>sä</u> ure
MAC	<u>M</u> eth <u>a</u> cro <u>l</u> ein
MAS	<u>M</u> eth <u>a</u> cr <u>y</u> l <u>sä</u> ure
MeHQ	Hydrochinonmonomethylether (4-Methoxyphenol), engl. <u>M</u> ethyl <u>h</u> ydro <u>q</u> u <u>i</u> none
MMA	<u>M</u> ethyl <u>m</u> eth <u>a</u> cr <u>y</u> l <u>a</u> t
PMMA	<u>P</u> oly <u>m</u> ethyl <u>m</u> eth <u>a</u> cr <u>y</u> l <u>a</u> t
PTZ	<u>P</u> henoth <u>i</u> az <u>i</u> n

## Abkürzungen:

AUS	<u>A</u> usgangsstrom des Reaktors (im Index)
BET	Stephen <u>B</u> runaur, Paul Hugh <u>E</u> mmett, Edward <u>T</u> eller (Namen der Entwickler des Verfahrens zur Oberflächenquantifizierung)
CCD	engl. <u>c</u> harge <u>c</u> oupled <u>d</u> evice
DRIFTS	Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie, engl. <u>d</u> iffuse <u>r</u> eflectance <u>i</u> nfrared <u>f</u> ourier <u>t</u> ransform <u>s</u> pectroscopy
E	<u>E</u> dukt (im Index)
EIN	<u>E</u> ingangsstrom des Reaktors (im Index)
EPR	Elektronenspinresonanz, engl. <u>e</u> lectron <u>p</u> aramagnetic <u>r</u> esonance
FS-FFAP-CB	Quarzkapillare mit chem. gebundener stationärer Phase für freie Carbonsäuren engl. <u>f</u> used <u>s</u> ilica-free <u>f</u> atty <u>a</u> cid <u>p</u> hase- <u>c</u> hemically <u>b</u> onded
FID	<u>F</u> lammen <u>i</u> onisations <u>d</u> etektor
GC	<u>G</u> as <u>c</u> hromatographie
GHSV	Raumgeschwindigkeit, engl. <u>g</u> as <u>h</u> ourly <u>s</u> pace <u>v</u> elocity
HKKL	<u>H</u> heiz- <u>K</u> ühl- <u>K</u> reis <u>L</u> auf (über Thermostat geregelt)
HOMO	höchstes, besetztes Molekülorbital, engl. <u>h</u> ighest <u>o</u> ccupied <u>m</u> olecular <u>o</u> rbital
HPA	Heteropolysäure, engl. <u>h</u> eteropoly <u>a</u> cid
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie, engl. <u>h</u> igh <u>p</u> erformance <u>l</u> iquid <u>c</u> hromatography
IR	<u>I</u> nfrar <u>o</u> t
LUMO	niedrigstes, unbesetztes Molekülorbital, engl. <u>l</u> owest <u>u</u> noccupied <u>m</u> olecular <u>o</u> rbital

---

NMR	Kernspinresonanzspektroskopie, engl. <i>nuclear magnetic resonance spectroscopy</i>
MCD	Mehrkomponentendetektion, engl. <i>multi component detection</i>
MFC	Massendurchflussregler, engl. <i>mass flow controller</i>
MOX	<u>M</u> ischo <u>x</u> id
MS	<u>M</u> assenspektrometer
NA	numerische Apertur des Objektivs, engl. <i>numeric aperture</i>
P	<u>P</u> rodukt (im Index)
PID	<u>P</u> roportional- <u>I</u> ntegral- <u>D</u> ifferential
POM	<u>P</u> olyoxometallate
QSAR	quantitative Struktur-Wirkungs-Beziehung, engl. <i>quantitative structure-activity relationship</i>
RF	<u>r</u> eaktives <u>F</u> eedgas (d.h. 5 % (L L <sup>-1</sup> ) MAC; 10 % (L L <sup>-1</sup> ) O <sub>2</sub> ; 7 % (L L <sup>-1</sup> ) H <sub>2</sub> O; 78 % (L L <sup>-1</sup> ) N <sub>2</sub> )
RT	<u>R</u> aum <u>t</u> emperatur
SATP	Normalbedingungen (25 °C, 1.013 bar), engl. <i>standard ambient temperature and pressure</i>
SKT	<u>S</u> kalenteile (empirische gerätespezifische Einheit)
UV/Vis	Elektronenabsorptionsspektroskopie, engl. <i>ultraviolet/visible spectroscopy</i>
TG	<u>T</u> hermogravimetrie
TP	<u>t</u> emperaturprogrammiert
TRM	engl. <i>transient response method</i>
WD	Arbeitsabstand des Objektivs, engl. <i>working distance</i>
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie, engl. <i>X-ray absorption spectroscopy</i>
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie, engl. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>
XRD	Röntgenbeugung, engl. <i>X-ray diffraction</i>



---

**Symbole:**

<i>Abk.:</i>	<i>Einheit:</i>	<i>Beschreibung:</i>
$A$	%	Ausbeute
$d_x$	mm	Durchmesser / Stärke von x
$M$	$\text{g mol}^{-1}$	molare Masse
$K_s$	$\text{mol L}^{-1}$	Säurestärke bzw. Säurekonstante
$\lambda_{\text{Laser}}$	nm	Wellenlänge des (Anregungs-)Lasers
$\dot{n}_i$	$\text{mol h}^{-1}$	Stoffmengenstrom der Komponente $i$
$\tilde{\nu}$	$\text{cm}^{-1}$	Wellenzahl (= Raman Shift)
$\nu_i$	-	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente $i$
$S$	%	Selektivität
$t$	min	Zeit
$T$	$^{\circ}\text{C}$ , K	Temperatur
$U$	%	Umsatz
$\dot{V}_i$	$\text{mL min}^{-1}$	Volumenstrom der Komponente $i$
$w$	% ( $\text{g g}^{-1}$ )	Massenanteil
$\varphi_i$	% ( $\text{L L}^{-1}$ )	Volumenanteil der Komponente $i$



---

# 1 Einleitung und Motivation

---

Hinter dem im Volksmund als Plexiglas® oder Acrylglas bekannten Werkstoff verbirgt sich der thermoplastische Kunststoff Polymethylmethacrylat (PMMA). Das erstmals 1933 von Otto Röhm hergestellte und unter diesem Namen vermarktete Material hat sich zu einem ubiquitären Werkstoff entwickelt, der für die heutige moderne Welt unentbehrlich ist. Aufgrund der ca. 50 % geringeren Dichte gegenüber herkömmlichem Kalk-Natron-Glas und der hervorragenden optischen Eigenschaften hat es als Leichtbau-Material in diversen Industriezweigen zunehmend Anwendung gefunden.<sup>[1-3]</sup> Die Oberflächenhärte, Zug-, Druck und Biegefestigkeit sowie die chemische, Licht-, Alterungs- und Witterungsbeständigkeit machen es vielseitig einsetzbar. Die jährliche PMMA-Produktionskapazität betrug 2010 etwa  $1,6 \cdot 10^6 \text{ t a}^{-1}$ .<sup>[2]</sup>

Die Herstellung von PMMA erfolgt durch radikalische Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA). Die jährliche MMA-Produktionskapazität betrug im Jahr 2015 etwa  $3,6 \cdot 10^6 \text{ t a}^{-1}$ .<sup>[4]</sup> Über 70 % der Weltproduktion an Methylmethacrylaten wird heutzutage immer noch über die historische Acetoncyanhydrin-Route abgedeckt. Das zweistufige ACH-Verfahren benötigt jedoch stöchiometrische Mengen an toxischer Blausäure sowie konzentrierter Schwefelsäure, sodass in der weiteren Aufarbeitung höhere Abfallmengen anfallen. Weiterhin basiert es auf dem Ausgangsmaterial Aceton, was weltweit nicht beliebig verfügbar ist. Davon getrieben wurden alternative Verfahren zur MMA-Herstellung über die C2- und C4-Route entwickelt, die auf den verfügbareren Basis-rohstoffen Ethen bzw. Isobuten basieren. Beide Verfahren gehen über die Zwischenstufe Methacrolein. Der ungesättigte Aldehyd wird in einer heterogen-katalysierten Gasphasenoxidation mit Luftsauerstoff an Heteropolysäure-Katalysatoren zur Methacrylsäure umgesetzt (Partialoxidation), welche anschließend mit Methanol verestert wird, wobei Methylmethacrylat entsteht.<sup>[3, 5, 6]</sup>

Die hierfür angewandten Heteropolysäuren (HPA) besitzen jedoch einen großen Nachteil. Unter Reaktionsbedingungen kommt es durch die thermische Belastung und einer Reihe von Restrukturierungsprozessen zu einer Desaktivierung des Katalysators, sodass die Einsatzdauer von HPA-Katalysatoren auf ungefähr ein Jahr begrenzt ist.<sup>[7-19]</sup> Der damit verbundene Austausch der Katalysatorschüttung in den bis zu 10.000 Einzelrohren eines Rohrbündelreaktors ist ein kostspieliges und aufwendiges Unterfangen für die Betreiber solcher Anlagen.<sup>[15]</sup> Die unbefriedigende Standzeit ist insofern verwunderlich, da die zur Gasphasenoxidation von Acrolein eingesetzten Mischoxidkatalysatoren, die eine ähnliche elementare Zusammensetzung haben wie HPA, eine deutlich längere Lebensdauer haben, hingegen aber bisher eine ungenügende katalytische Performance für die Methacrolein-Oxidation vorweisen konnten.<sup>[12]</sup>

---

Die Umsetzung von Methacrolein zu Methacrylsäure wird als Partialoxidationen bezeichnet. Partialoxidationen gehören zu den wichtigsten industriell genutzten Reaktionen, was daran ersichtlich wird, dass etwa 25 % der produzierten organischen Chemikalien hierüber hergestellt werden.<sup>[20]</sup> Dabei spielen Mo-O-V-Metalloxid-Verbindungen oftmals eine zentrale Rolle als Oxidationskatalysatoren.<sup>[21]</sup> Bedingt durch die jahrelange Weiterentwicklung und der damit verbundenen guten katalytischen Performance, sind manche Metalloxid-Katalysatorsysteme für einige Industriechemikalien zu einem Benchmark herangewachsen. Die Herstellung von Acrylsäure über Acrolein, ausgehend von Propen und an Mischoxiden ist ein gutes Beispiel dafür, da über beide Stufen hinweg Ausbeuten von >90 % verzeichnet werden.<sup>[6, 12, 20]</sup>

Obwohl Heteropolysäuren seit Anfang der 1980er Jahre als Katalysatoren in der Partialoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure eingesetzt werden, ist deren Naturell bei weitem noch nicht vollständig aufgeklärt.<sup>[6, 16, 22]</sup> Die unterschiedlichen Reaktivitäten der vier verschiedenen Sauerstoffatomtypen im Keggin-Anion wurden durch MIZUNO ET AL. und EGUCHI ET AL. untersucht.<sup>[11, 17, 23–26]</sup> Die Dynamik der Keggin-Anion-Struktur hinsichtlich der Rolle von konstitutionellem und kristallinem Wasserausbau und der Ausbildung der lakunären Strukturen wurde durch die Arbeitsgruppe von SCHLÖGL bereits früh erkannt.<sup>[7, 8, 27, 28]</sup> Der progressive Ausbau von MoO<sub>3</sub> aus der Katalysatorschüttung über die Gasphase wurde beschrieben und erklärt somit Katalysatordeaktivierungsphänomene.<sup>[13, 29, 30]</sup> Die Vanadiumdotierung von Molybdatophosphorsäuren wurde bereits vielfach untersucht, jedoch ist die dadurch eingebrachte verbesserte katalytische Performance noch nicht vollständig verstanden.<sup>[16, 22, 31–35]</sup> Die in der Vergangenheit katalytisch inaktiven und totgeglaubten vollversalzten Cäsiumsalze von HPA zeichnen sich in den vergangenen Jahren aufgrund ihrer hohen BET-Oberflächen als ideale Trägermaterialien aus.<sup>[7, 28, 36, 37]</sup> In jedem Fall gibt es noch diverse Wissenslücken auf dem Gebiet der HPA-katalysierten Selektivoxidation, was sich anhand der stetigen Veröffentlichungen von neuen Forschungsarbeiten belegen lässt.<sup>[12, 15, 36]</sup>

Für die Optimierung bestehender Katalysatorsysteme ist ein tiefergehendes Verständnis des aktiven Katalysators notwendig. Hierbei hat sich die *In-situ*-Charakterisierung als ein unverzichtbares Werkzeug in Hinblick auf ein rationales Katalysatordesign etabliert.<sup>[38–41]</sup> Mit Hilfe der *In-situ*-Charakterisierung lassen sich z. B. Aktivierungsprozesse und das eigentliche aktive Zentrum des Katalysators unter Reaktionsbedingungen studieren. In Kombination mit gleichzeitiger Aktivitäts-/Selektivitätsanalytik können dabei quantitative Struktur-Wirkungs-Beziehungen aufgestellt werden.<sup>[38, 39, 42]</sup> Erst durch diese Herangehensweise kann ein rationales Katalysatordesign erfolgen, dass nicht auf dem Versuch-und-Irrtum-Prinzip beruht, wodurch der zukünftigen Zugang zu hocheffizienten Katalysatoren geebnet wird.<sup>[39, 41]</sup>

---

## 2 Stand der Forschung

---

Nachfolgend werden die für das Thema dieser Arbeit wesentlichen und literaturbekannten Informationen und Grundlagen zusammengefasst.

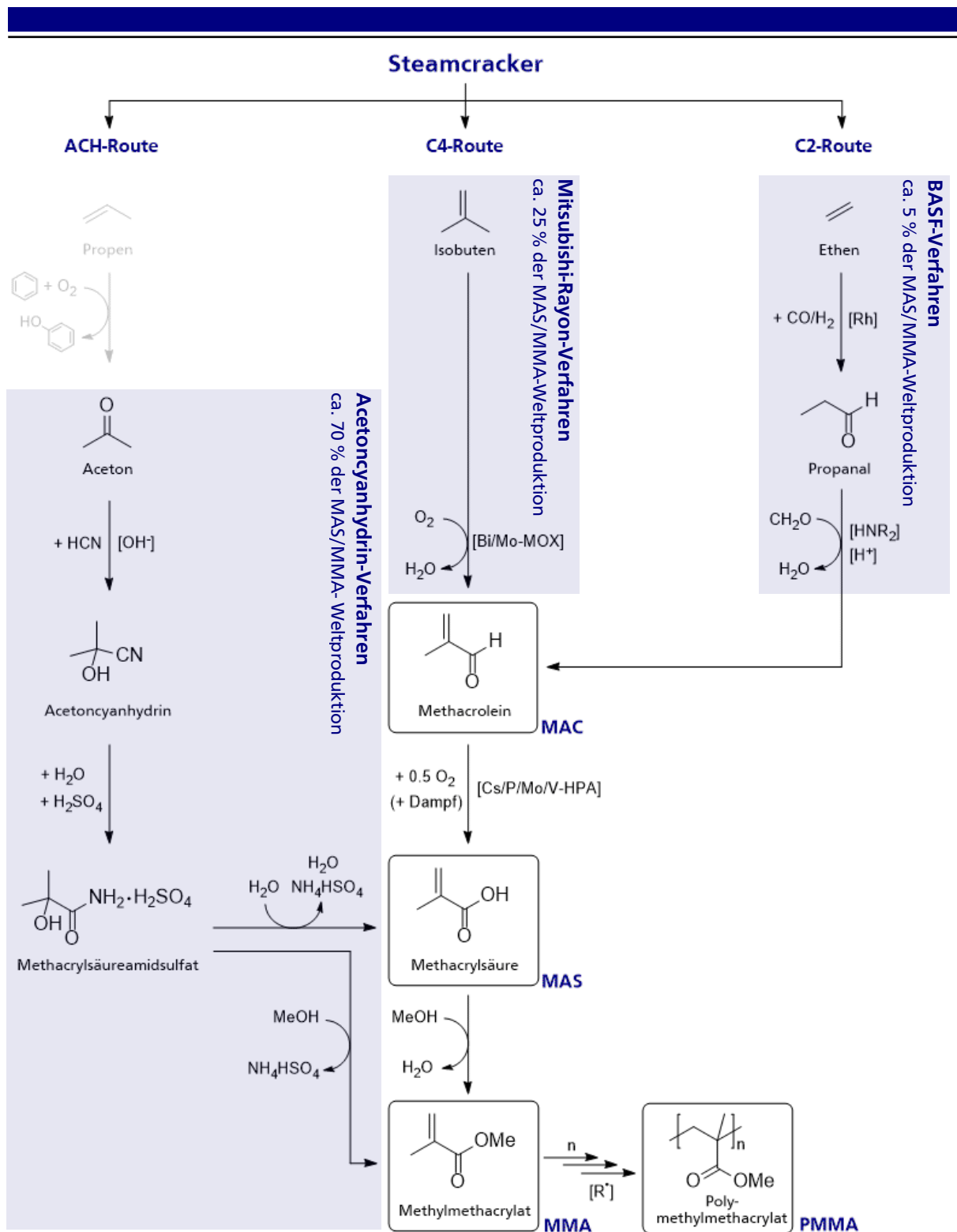
### 2.1 Methacrylsäure

Methacrylsäure (MAS) ist eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Monocarbonsäure mit der Summenformel  $C_4H_6O_2$  (IUPAC: 2-Methylpropensäure, CAS-Nr.: 79-41-4). Unter Normalbedingungen (SATP) liegt Methacrylsäure als farblose Flüssigkeit mit stechendem Geruch vor. Analog zur Acrylsäure neigt Methacrylsäure zur (Auto-)Polymerisation, sodass letztere in monomerer Form nur in Gegenwart von Stabilisatoren, z. B. Hydrochinonmonomethylether (MeHQ) oder Phenothiazin (PTZ) über längere Zeiträume gelagert werden kann.<sup>[2, 3, 43, 44]</sup> Methacrylsäure selbst findet wenig direkte Anwendung, jedoch sind ihre Ester – bevorzugt der Methylester (Methylmethacrylat, kurz MMA) – aus dem heutigen Kunststoff-Portfolio der modernen Gesellschaft kaum wegzudenken, was die stetig steigenden Marktbearfe und Produktionskapazitäten widerspiegelt.<sup>[3, 22, 45]</sup> Die Herstellung erfolgt im Wesentlichen über drei industriell etablierte Verfahren, die nachfolgend gemäß ihrem Marktanteil vorgestellt werden und in **Abbildung 2-1** schematisch dargestellt sind.<sup>[3-5, 44-46]</sup>

#### 2.1.1 Industrielle Herstellung von Methacrylsäure und Methylmethacrylaten

Das in den 1930er Jahren von *Röhm & Haas* und *ICI* entwickelte Acetoncyanhydrin-Verfahren (ACH-Prozess) stellt heutzutage >70 % der Weltproduktion an Methacrylsäure bereit und wird folglich weltweit angewendet. Im ersten Schritt wird Blausäure (HCN) an Aceton addiert, wobei nahezu quantitativ Acetoncyanhydrin entsteht, welches anschließend mit konzentrierter Schwefelsäure im zweiten Schritt zum Methacrylsäureamidsulfat umgesetzt wird. Dieses kann folglich entweder mit Wasser zur Methacrylsäure hydrolysiert oder mit Methanol direkt zu Methylmethacrylat verestert werden.

Trotz der befriedigenden Gesamtausbeute des Verfahrens von ungefähr 90 %<sup>[6]</sup> sind der Einsatz von toxischer Blausäure ( $0,3 \text{ kg kg}_{\text{Produkt}}^{-1}$ ) und konzentrierter Schwefelsäure ( $1,6 \text{ kg kg}_{\text{Produkt}}^{-1}$ ) die großen Nachteile. Die kostenintensive Rückgewinnung der Schwefelsäure, die Entsorgung des Koppelproduktes Ammoniumhydrogensulfat sowie die unterschiedliche Verfügbarkeit an Rohstoffbasis (Isobuten, Ethen, Aceton) waren Triebkräfte für die Entwicklung von neuen Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäure und dessen Methacrylatderivaten.<sup>[3, 5, 22, 45-50]</sup>



**Abbildung 2-1:** Schematische Darstellung der drei industriell angewandten Verfahren zur Herstellung von Methacrylsäure (bzw. Methylmethacrylat).

---

Das in den 1980er Jahren von *Mitsubishi Rayon* entwickelte zweistufige Verfahren, ausgehend von Isobuten (C4-Route), stellt heutzutage ca. 25 % der Weltproduktion an Methacrylsäure dar, wobei es jedoch überwiegend nur im asiatischen Raum eingesetzt wird. Im ersten Schritt wird hierbei Isobuten mit Sauerstoff an Bi/Mo-Mischoxiden zu Methacrolein umgesetzt, welches im zweiten Schritt an Heteropolysäure-Katalysatoren zur Methacrylsäure partialoxidiert wird. Eine von *Asahi* weiterentwickelte Modifikation dieses Verfahrens verläuft ebenfalls zweistufig, wobei das aus der Isobuten-Oxidation erhaltene Methacrolein direkt an Pd/Pb-haltigen Katalysatoren zu Methylmethacrylat umgesetzt wird.<sup>[4, 5, 44–46]</sup>

Den mengenmäßig kleinsten Beitrag zur Methacrylsäure-Weltproduktion liefert das in den 1980er Jahren von *BASF SE* entwickelte Verfahren, welches von Ethen (C2-Route) ausgeht. Letzteres wird im ersten Schritt über eine Hydroformulierung mit Synthesegas zu Propanal umgesetzt und anschließend wird über eine Mannich-Kondensation mit Formaldehyd die Zwischenstufe Methacrolein gebildet. Im dritten und letzten Schritt wird dieses in Analogie zum vorherigen Verfahren in einer heterogenen Gasphasenreaktion an Heteropolysäuren zu Methacrylsäure oxidiert. *BASF SE* konnte am Standort Ludwigshafen bereits 1990 eine auf dieser Technologie basierende Anlage mit einer Kapazität von 40 000 t pro Jahr erfolgreich in Betrieb nehmen.<sup>[3, 5, 44]</sup>

Die hohe Atomeffizienz und die geringen Mengen an Koppelprodukten beschreiben zwar die Vorteile der Herstellungsprozesses der C2- und C4-Route, jedoch ist die verhältnismäßig geringe Lebensdauer der hierbei eingesetzten HPA-Katalysatoren von ca. einem Jahr der wesentliche Nachteil.<sup>[7–19]</sup> Hingegen ist die Standzeit der Mischoxid-Katalysatoren (MOX), die bei der Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure eingesetzt werden, mit ca. drei Jahren deutlich komfortabler. Das ist insofern bemerkenswert, da die beiden Katalysatorsysteme in ihrer elementaren Zusammensetzung durchaus Gemeinsamkeiten haben, sich die Substrate nur um eine Methylgruppe unterscheiden und in beiden Fällen eine Aldehydgruppe zu einer Carbonsäuregruppe partialoxidiert werden muss.<sup>[10, 12, 51–53]</sup>

---

### 2.1.1 Anwendungen von Methylmethacrylaten

Wie bereits erwähnt, findet Methacrylsäure als Produkt wenig direkte Anwendung, sondern wird hauptsächlich als Edukt weiterverarbeitet und zu Estern derivatisiert. Über Polymerisation der ungesättigten C-C-Doppelbindung innerhalb der namensgebenden Acrylgruppe können verschiedene Homo- und Copolymere aus Methacrylsäure generiert werden.<sup>[1, 2, 5]</sup> Die somit hergestellten Polymere lassen sich in zwei verschiedene Rubriken einteilen, wobei zwischen Polymerwerkstoffen (Werkstoffcharakter steht im Vordergrund, z. B. *Plexiglas*®, Harz, Klebstoff, etc.) und funktionellen Polymeren (Wirkung bzw. Funktion stehen im Vordergrund, z. B. Viskosität erhöhen, Verkrustungsinhibitor, Flockungsmittel, etc.) unterschieden wird.

Das wohl bedeutendste Folgeprodukt von Methacrylsäure ist Methylmethacrylat. Etwa 50 % der Weltproduktion an Methylmethacrylat werden zu *Plexiglas*® (Polymethylmethacrylat, kurz PMMA) umgesetzt.<sup>[2]</sup> Hierbei handelt es sich um ein glasklares, thermoplastisches, schlagzähes und weitgehend chemisch-resistentes Material, das aus der heutigen Werkstoffwelt kaum wegzudenken ist. Verwendung findet es in nahezu allen Bereichen von Medizin (Prothesen, Knochenzement), Automobiltechnik (Leichtbau, Blinkergläser), Elektrotechnik (Photoresist-Lack, Elektrolithographie, LCD/LED-Displays) über Haushaltsartikel (Schüsseln, Gehäuse) bis hin zu Baumaterial (Möbel, Gewächshausdächer) und Optik-Anwendungen (Linsen, Brillenglas, Lichtleiter). Ferner können aus Methylmethacrylaten fertige Dispersionen (Lacke, Bindemittel, Wandfarbe) durch Emulsions-polymerisation gewonnen werden.<sup>[1, 2, 22, 45, 54]</sup>

Als Beispiele für MAS-basierte funktionelle Polymere lassen sich unter anderem Dragierlacke für pharmazeutische Anwendungen wie *Eudragit*® (*Evonik*) oder Spezialfolien wie *Surlyn*® (*DuPont*) aufführen. Ersteres stellt einen speziellen Coating-Überzug dar, mit dem tablettierte pharmazeutische Fertigprodukte magensaftresistent werden und folglich erst im leicht basischen Milieu des Verdauungstrakts ihre Wirkung entfalten.<sup>[2, 55]</sup> *Surlyn*® hingegen ist ein Copolymer aus Polyethylen und Methacrylsäure, das durch radikalische Polymerisation erhalten wird und nachträglich durch die polaren Domänen physikalisch vernetzt wird. Hierdurch werden mechanisch-hochfeste, transparente und besonders leichte Folien erhalten, die in der Verpackungsindustrie eingesetzt werden.<sup>[56]</sup>



---

## 2.2 Heteropolysäuren

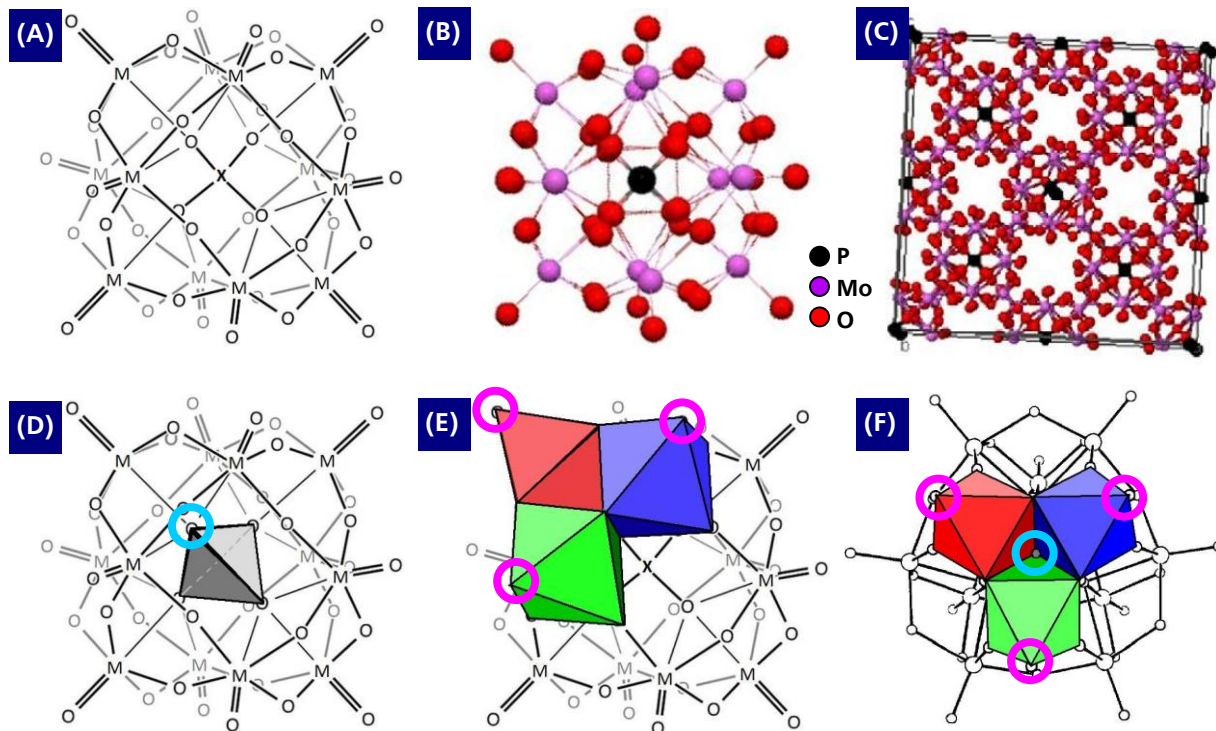
Wie im vorherigen Kapitel erwähnt, spielen Heteropolysäuren bei der Herstellung von Methacrylsäure als Katalysator eine tragende Rolle. Heteropolysäuren, auch Polyoxometallate (kurz HPA bzw. POM) genannt, sind Verbindungen die polymere Oxoanionen besitzen, die aus zwei oder mehreren oxidischen Spezies bestehen. Im folgenden Abschnitt soll zunächst auf die Eigenschaften und charakteristischen Merkmale von Heteropolysäuren vom Keggin-Typ eingegangen werden, der 1934 erstmal beschrieben wurde.<sup>[57]</sup>

### 2.2.1 Keggin-Typ HPA

Der Keggin-Typ stellt die katalytisch bedeutsame Spezies der Heteropolysäuren dar und ist deshalb Gegenstand einer Vielzahl von Forschungsarbeiten gewesen.<sup>[7, 8, 11, 17, 22, 30, 31, 58–61]</sup> In gewisser Analogie zu Proteinen werden die Strukturen von Heteropolysäuren ebenfalls in Primär-, Sekundär- und Tertiärstruktur unterteilt.<sup>[53, 62]</sup> Die Primärstruktur wird im Wesentlichen durch die Stöchiometrie bzw. Zusammensetzung der jeweiligen Modifikation bestimmt sowie den Bedingungen bei der nasschemischen Synthese. Die Sekundärstruktur wird z. B. durch die Gegenkationen und den Kristallwassergehalt bestimmt, da je nachdem wie viel Wasser vorhanden ist, unterschiedliche Netzwerke zwischen den Keggin-Anionen ausgebildet werden.<sup>[30, 58]</sup> Die Tertiärstruktur (Porendurchmesser, Partikelgröße, etc.) wird erheblich durch die Herstellungsparameter, z. B. Sprühtrocknung oder Kristallisationsverfahren sowie den Trocknungs- und Kalzinierungsparametern (Temperatur, Haltezeiten, Heizrate, Dauer, Gaszusammensetzung, etc.) beeinflusst. Diese Strukturen sind somit, zusammen mit eventuellen Nachbehandlungen und den gewählten Reaktionsbedingungen, ausschlaggebend für die letztendliche katalytische Aktivität dieser Verbindungen. Ferner ist die Bifunktionalität, bestehend aus dem Säure/Base- und Redoxcharakter, zusammen mit der Fähigkeit über zwei verschiedene Typen (*surface*- und *bulk-type*) Katalyse zu betreiben, maßgeblich für die Anwendung von Keggin-Typ Heteropolysäuren in der Katalyse.<sup>[7, 8, 11, 23, 26, 30, 53, 63, 64]</sup>

Heteropolysäuren mit der einfachsten allgemeinen Zusammensetzung  $H_3XM_{12}O_{40}$  (z. B. Molybdatophosphorsäure) besitzen eine wohldefinierte Primärstruktur, die auch als Keggin-Anion bekannt ist. Es besteht aus einem tetraedrisch koordiniertem zentralen Hetero-Atom ( $X$ ), dass von 12 oktaedrisch koordinierten Anhang-Metallatomen ( $M$ ) umgeben ist, die jeweils als Oxide vorliegen und sich dabei die Sauerstoffatome an den Ecken teilen (**Abbildung 2-2 (A)**). Die Atome liegen in hohen Oxidationsstufen vor, mit  $B^{3+}$ ,  $Si^{4+}$  und  $P^{5+}$  als Zentralatom und Elementen aus der fünften und sechsten Nebengruppe (V, Nb, W, Mo) als Anhang-Metallatome.

Hierbei liegen die 12 Anhang-Metallatomen auf einer gedachten Sphäre die äquidistant zum Zentralatom verläuft (**Abbildung 2-2 (B)**), magentafarbene Kugeln). Die Veranschaulichung der Sekundärstruktur eines Keggin-Anionen-Netzes ist in (**Abbildung 2-2 (C)**) gezeigt.



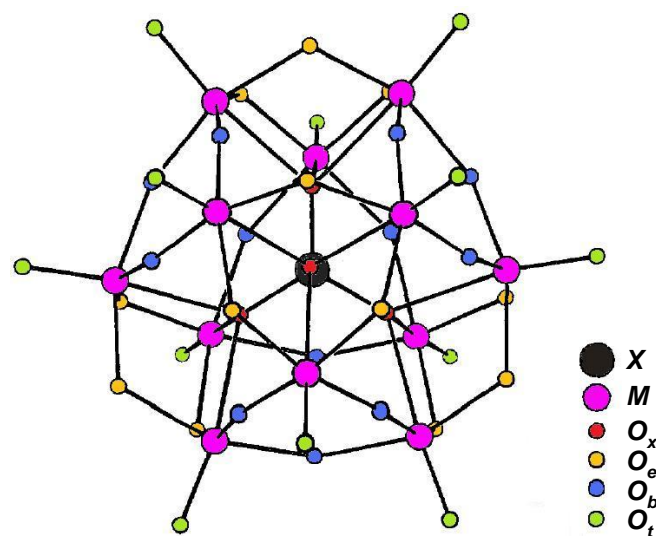
**Abbildung 2-2:** Verschiedene Darstellungen eines  $\alpha$ -Keggin-Anions. Zur visuellen Orientierung wurden in den Darstellungen (D) bis (F) identische Sauerstoffatome mit gleichfarbigen Kreisen markiert. Mit Genehmigung verwendet aus Referenz <sup>[60, 65]</sup>. Copyright © 2009, Elsevier Inc bzw. © 1995, Academic Press.

- (A) Räumliche Primärstruktur der allgemeingültigen Zusammensetzung  $XM_{12}O_{40}^{3-}$ .
- (B) Primärstruktur der Molybdato-phosphorsäure  $H_3PMo_{12}O_{40}$  als „Ball-&-Stick“-Modell.<sup>[60]</sup>
- (C) Sekundärstruktur kristallwasserhaltiger Molybdato-phosphorsäure  $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 30H_2O$ .<sup>[60]</sup>
- (D) Analog zu (A), nur mit eingezeichnetem, tetraedrisch koordiniertem Zentralatom in grau.
- (E) Analog zu (A), nur mit eingezeichneter  $M_3O_{13}$ -Einheit, der sogenannten Triade. Diese bestehend aus den drei miteinander verknüpften Oktaedern. Die Metallatome befinden sich in der Mitte der Oktaeder und sind deshalb nicht sichtbar.
- (F) Draufsicht auf die  $M_3O_{13}$ -Einheit entlang einer der vier tetraedrischen Symmetrieachsen. Die drei verbleibenden Sauerstoffatome des zentralen Tetraeders (nicht dargestellt) befinden sich in dieser Ansicht genau unter dem dreifarbigen, gleichseitigen Dreieck in der Mitte.<sup>[65]</sup>

Jede der vier  $M_3O_{13}$ -Einheiten, wobei eine dieser sogenannten Triaden exemplarisch in (Abbildung 2-2 (E)) angedeutet ist, teilt sich ein gemeinsames Sauerstoffatom, das zu einem der vier Zentraltetraeder-Sauerstoffe gehört (Abbildung 2-2 (D) und (F), türkiser Kreis). Aus der besonderen Lage der  $M_3O_{13}$ -Einheiten auf den Symmetrieachsen der Zentraleinheit resultiert die tetraedrische Symmetrie des sogenannten  $\alpha$ -Keggin-Anions.

Insgesamt lassen sich vier verschiedene Sauerstoff-Typen in diesen Polyanionen unterscheiden, die aufgrund ihrer unterschiedlichen Elektronendichten und Bindungslängen und –stärken unterschiedliche Reaktivitäten zeigen. Die vier Sauerstoffatome die das Zentralatom  $X$  tetraedisch koordinieren ( $X-O$ ) werden als  $O_x$  bezeichnet. Die 36 verbleibenden Sauerstoffatome lassen sich in jeweils drei Gruppen unterteilen. Eckenverknüpfende Sauerstoffatome innerhalb einer  $M_3O_{13}$ -Einheit ( $M-O-M$ ) werden mit dem Index „e“ (engl. *edge*) versehen, wohingegen jene Sauerstoffatome die zwei verschiedene  $M_3O_{13}$ -Einheiten verbrücken ( $M-O-M'$ ) mit „b“ (engl. *bridging*) vermerkt sind. Sauerstoffatome die mit einem „t“ (engl. *terminal*) versehen sind, referieren auf die doppeltgebundenen endständigen Sauerstoffe ( $M=O$ ). Dieser Sachverhalt wird in **Abbildung 2-3** ergänzend dargestellt.<sup>[11, 17, 28, 59, 64–66]</sup>

Durch  $H_2^{18}O$ -Isotopenaustauschexperimente konnte durch SAKATA ET AL.<sup>[67]</sup> gezeigt werden, dass mit Ausnahme der zentralatomkoordinierenden Sauerstoffatome  $O_x$ , alle 36 weiteren Sauerstoffatome rasch durch  $^{18}O$ -Sauerstoff ausgetauscht werden können. Dies kann durch die reversible Bildung von Hydroxylgruppen über die Metall-Sauerstoff-Bindungen gemäß der Gleichung  $M-O_{b/e}-M + H_2O \leftrightarrow 2 M-OH$  bzw.  $M=O_t + H_2O \leftrightarrow M(-OH)_2$  erklärt werden (siehe Kapitel 2.3.3).



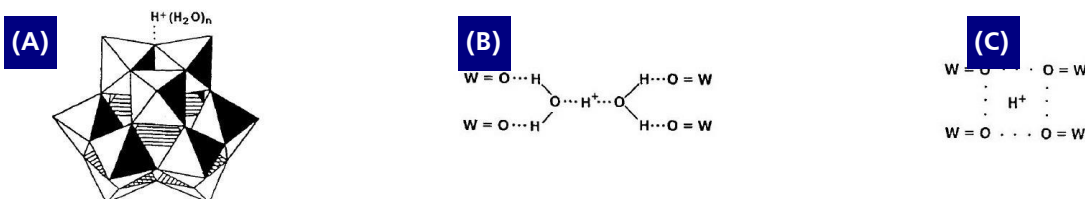
**Abbildung 2-3:** Die vier verschiedenen Sauerstofftypen ( $O_x$ ,  $O_e$ ,  $O_b$  und  $O_t$ ) im  $\alpha$ -Keggin-Anion.<sup>[65]</sup>  
Mit Genehmigung verwendet aus Referenz <sup>[65]</sup>. Copyright © 1995, Academic Press.

## 2.2.2 Protonen, konstitutionelles – und Kristallwasser von HPA

Heteropolysäuren können aufgrund der vorhandenen Protonen als Brønsted-Säuren aufgefasst werden, wobei die brønstedsauren Zentren die Aktivität und das Adsorptionsverhalten auf der HPA-Katalysatoroberfläche bestimmen.<sup>[8, 11, 28, 63]</sup> Zusätzlich kann Lewis-Acidität durch eingebrachte Metall-Kationen impliziert werden, sodass die oxidierende Wirkung der Katalysatoroberfläche erhöht wird, was entweder durch die Gegenkationen (Alkalisalze von HPA) oder durch Keggin-Fragmente mit koordinativ-unvollständig abgesättigten Metallatomen, hervorgerufen wird.<sup>[25, 28]</sup> Dies beschleunigt im Falle des Reaktionsmechanismus nach *Mars-van-Krevelen*<sup>[68]</sup> den zweiten Schritt der Sauerstoffaufnahme, d.h. die Reoxidation des Katalysators.<sup>[26, 28, 31, 32, 66]</sup>

Durch die Wahl von verschiedenen  $X$  und  $M$  kann die Säurestärke  $K_s$  der Verbindung konfektioniert werden. Demnach nimmt die Säurestärke von kristalliner HPA entlang der Reihe ( $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-} > \text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-} \geq \text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-} > \text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ ) ab.<sup>[53, 61, 63]</sup> Folglich nimmt das Reduktionspotential, sprich die Bereitschaft Elektronen aufzunehmen, mit steigender negativer Ladung des Heteropolyanions ab. Die thermische Stabilität von kristallinen HPA folgt diesem Trend.

HPA kristallisieren mit größeren Mengen an Kristallwasser aus (**Abbildung 2-4 (A)**).<sup>[7, 63]</sup> So bildet Wolframatophosphorsäure mit ihren endständigen Sauerstoffatomen  $\text{O}_t$  und den hydratisierten Protonen, den sogenannten *Zundel*-Kationen  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  (eine monohydratisierte Form des Oxoniumions), Netze über Wasserstoffbrückenbindungen aus (**Abbildung 2-4 (B)**). Durch die Dehydratisierung (z. B. Ausheizen) kann das Kristallwasser reversibel entfernt und die dehydratisierte Spezies erhalten werden.<sup>[53, 67, 69, 70]</sup> Die Temperaturbereiche, in denen das Wasser den Feststoff verlässt, hängen dabei von vielen Faktoren ab, wie z. B. Zusammensetzung der HPA und Gasphase sowie der Heizrate.<sup>[7, 28, 71]</sup> Die verbleibenden Protonen migrieren zwischen den vier äquivalenten  $\text{O}_t$ -Atomen (**Abbildung 2-4 (C)**).<sup>[63]</sup> Je nach Zusammensetzung der HPA beginnt ab Temperaturen jenseits der 300 °C der Verlust von konstitutionellem Wasser, der mit dem Ausbau der verbleibenden Protonen und  $\text{O}^{2-}$ -Spezies einhergeht, sodass final ab ca. 400 °C der Zerfall der Heteropolysäuren einsetzt.<sup>[28, 61, 69, 70, 72]</sup>



**Abbildung 2-4:** (A) Lokalisierung der Protonen und des Kristallwassers bei Keggin-Typ Heteropolysäuren. (B) Position der Protonen von Wolframatophosphorsäure-Hexahydrat in hydratisierter Form. (C) Position der Protonen von Wolframatophosphorsäure in seiner dehydratisierten Form.<sup>[63]</sup>  
Mit Genehmigung verwendet aus Referenz <sup>[63]</sup>. Copyright © 1995, Taylor & Francis.

---

### 2.2.3 Vanadomolybdophosphorsäuren

Die Redoxeigenschaften von Heteropolysäuren lassen sich durch die Substitution von Anhang-Metallatomen durch Einbau einer weiteren Metallspezies in das Keggin-Anion signifikant verändern, da hierdurch andere Atomradien und andere Oxidationszahlen eingebracht werden.<sup>[8, 59]</sup> Diese Art von Dotierung beeinflusst die elektronische Struktur des Katalysators, was sich z. B. positiv auf Aktivität, Selektivität oder Stabilität auswirken kann und folglich die Katalyseeigenschaften von Heteropolysäuren verbessert. So beobachteten Anfang der 90er Jahre mehrere Arbeitsgruppen bei diversen Reaktionen eine gesteigerte Selektivität und Aktivität, sobald ein  $\text{Mo}^{6+}$ -Anhang-Metallatom durch  $\text{V}^{5+}$  ersetzt wurde.<sup>[8, 11, 14, 16, 22, 31, 58, 72-75]</sup> Die Substitution bewirkt formal einen Anstieg der Gesamtladung des Anions von -3 auf -4, jedoch bleibt die Keggin-Struktur unverändert, da die vanadiumsubstituierten HPA isomorph zu den unsubstituierten Spezies kristallisieren.<sup>[8, 61]</sup>

DEUSSER ET AL.<sup>[31]</sup> konnten durch kinetische Messungen zeigen, dass die vanadiumsubstituierte HPA durch die abgesenkte Acidität weniger Methacrolein adsorbiert als die freie unsubstituierte HPA. Zusätzlich wird eine verlangsamte Reoxidation des Katalysators beobachtet. Da Vanadium als elektronischer Promoter wirkt, wird die Metall-Sauerstoffbindung geschwächt, was einerseits die Abgabe von Sauerstoff an das Substrat erleichtert, jedoch andererseits die Sauerstoff-Wiederaufnahme erschwert (verlangsamte Reoxidation und erhöhter Reduktionsgrad).<sup>[8, 31, 35]</sup> Dies äußert sich in einer gesteigerten Selektivität zum gewünschten Produkt Methacrylsäure, da demnach Folge- und Parallelreaktionen reduziert werden können.<sup>[49]</sup> Die monosubstituierte Vanadium-HPA wies hierbei die stärkste Reduzierbarkeit auf.<sup>[16, 31, 61]</sup>

Weitere Studien über die Vanadomolybdophosphorsäuren ergaben, dass das bei der Katalysatorsynthese eingebrachte Vanadium zwar nach der Herstellung zufällig verteilt in der Primärstruktur des Keggin-Anions vorliegt, es jedoch bei moderaten Temperatur ab ca. 190 °C, sobald das Kristallwasser ausgebaut wird, in die Sekundärstruktur wandert. Dort liegt es als Vanadylspezies  $\text{VO}^{2+}$  vor und nimmt die Position der Gegenkationen ein. Demnach ist Vanadium auch als Strukturpromoter zu verstehen, der zusätzlich zur Sekundärstruktur-Stabilisierung der Keggin-Anion-Netzwerke beiträgt.<sup>[7-9, 16, 19, 27, 28, 31, 48, 49, 72, 75, 76]</sup>

*In-situ*-DRIFTS-Messungen belegen die Existenz einer Vanadylspezies anhand einer Bande im Bereich von 1030-1040  $\text{cm}^{-1}$ , die der asymmetrischen Streckschwingung von V-O entspricht. Auch bei Raman-Untersuchungen an vanadiumhaltigen Heteropolysäuren konnten Banden in dieser Region beobachtet werden, die der Vanadylspezies  $\text{VO}^{2+}$  zugeordnet werden.<sup>[7, 16, 27, 32, 33, 48, 62, 73]</sup>

---

#### 2.2.4 Cäsiumsalze von HPA

Wie zuvor beschrieben, spielen die Säure-Base-Eigenschaften von Heteropolysäuren eine zentrale Rolle in katalytischen Prozessen.<sup>[7, 8, 11, 25, 28, 59]</sup> Diese können durch partielles oder vollständiges Versalzen der freien Heteropolysäuren modifiziert werden, indem die Protonen gegen Alkalimetalle ausgetauscht werden. Je nach Größe des Kations werden in Wasser gutlösliche Verbindungen (Gruppe A-Salze; z. B. im Falle der Na- und Li-Salze) oder nahezu unlösliche HPA-Salze (Gruppe B-Salze; K-, Cs- und NH<sub>4</sub>-Salze) erhalten.<sup>[11, 53, 65, 77]</sup> Der Grad der Versalzung ist beim Einstellen der Acidität von signifikanter Bedeutung, da hier zwei Prozesse in Betracht gezogen werden. Freie Heteropolysäuren besitzen eine ausgeprägte Acidität, welche eine äußerst feste Adsorption von polaren Molekülen, wie beispielsweise Methacrolein, zur Folge hat. Hierdurch wird die Katalysatoroberfläche blockiert, woraus eine langsame Reoxidation herrührt und ebenfalls die Coke-Bildung begünstigt wird. Bei vollständig versalzten HPA hingegen, findet keine C-H-Aktivierung mehr statt, so dass die aktive Sauerstoffspezies des Keggin-Anions nicht mehr angreifen kann.<sup>[28, 53]</sup> Demnach müsste keine lineare Aktivitäts- bzw. Selektivitätssteigerung durch die sukzessive Protonensubstitution zu erwarten sein. Vielmehr liegt ein sogenannter optimaler Bereich der Versalzung vor.<sup>[7, 31, 78]</sup>

Im Falle einer Teilversalzung sinkt zwar die Gesamtanzahl der brønstedsauren Zentren (keine flächendeckende Adsorption polarer Moleküle), jedoch erhöht sich die Säurestärke der verbleibenden Protonen (bessere C-H-Aktivierung), da die Gesamtladung des Anions reduziert wird.<sup>[31, 65, 79]</sup> Die Einbringung von Alkalimetallen als Gegenkationen hat dabei aber nicht nur Einfluss auf die Säure-Base-Eigenschaften der HPA, sondern wirkt sich auch unter anderem auf deren thermische Stabilität und die spezifische Oberfläche aus. Die Alkalimetalle erfüllen in Hinblick auf die Sekundärstruktur von Heteropolysäuren die gleiche Aufgabe wie es auch Protonen, Zundel-Kationen und Vanadylkationen tun. Sie verbinden mehrere Keggin-Anionen untereinander und stabilisieren hierdurch die ausgebildeten Sekundärstrukturen.<sup>[7, 28, 37, 80, 81]</sup> <sup>17</sup>O-NMR-Experimente konnten beweisen, dass die Keggin-Anionen bei H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> und Cs<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> identische Elektronendichteverteilungen besitzen. Dies lässt darauf schließen, dass Cs<sup>+</sup> analog zum H<sup>+</sup> in die Sekundärstruktur eingebaut wird.<sup>[63, 82]</sup>

Aus den von JENTOFT ET AL. durchgeführten Untersuchungen geht hervor, dass die Vanadomolybdophosphorsäure, bei der zwei der vier Protonen durch Cäsium ersetzt wurden, eine erhöhte Stabilität und Aktivität gegenüber der freien HPA aufweist. Zudem wird erwähnt, dass bei der Herstellung von Cäsium-Heteropolysäuren aus wässrigen Lösungen, unabhängig vom vorherrschenden Verhältnis an Cs : HPA in Lösung, die Zusammensetzung Cs<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PVMO<sub>11</sub>O<sub>40</sub> zuerst gebildet wird und ausfällt.<sup>[28]</sup>



---

Verschiedene Untersuchungen von teilversalzten Heteropolysäuren unter Reaktionsbedingungen ergaben, dass sich unter Anwesenheit von Feedgas und erhöhten Temperaturen (oberhalb von 200 °C) mehrphasige Kern-Schale-Geometrien ausbilden. So wird der Kern durch das thermisch stabilere, höherversaltzte HPA-Salz gebildet, wohingegen die katalytisch aktive, freie HPA die Schale definiert. Diese „geträgerte“ Form der freien HPA ist durch seinen thermodynamisch stabileren Untergrund langlebiger, da dieser möglicherweise zur Stabilisierung von metastabilen und aktiven Phasen beiträgt.<sup>[7, 28, 36, 37, 60, 66]</sup> Insgesamt muss der Gehalt an nichtflüchtigen Metall-Kationen, die die Keggin-Anionen innerhalb der Sekundärstruktur verbinden, so gewählt werden, dass die Ausbildung von Defektstrukturen möglich ist. Jedoch darf die Sekundärstruktur auch nicht zu labil sein, da andernfalls die thermische Zersetzung zu den reinen Metalloxiden MoO<sub>3</sub> bzw. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> der Keggin-Anionen beobachtet wird und folglich eine irreversible HPA-Katalysatordesaktivierung auftritt.<sup>[18, 19, 28, 41, 50]</sup>

---

## 2.3 Heterogene Katalyse mit Heteropolysäuren

Nachfolgend wird das Verhalten von (Vanado-)Molybdophosphorsäuren bei der Selektiv-oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure vorgestellt. Dabei werden mitunter die Ausbildung der aktiven Phase, bekannte Desaktivierungsmechanismen, die besondere Rolle von Wasser im Feedgas sowie die Dynamik von Vanadiumspezies näher erläutert.

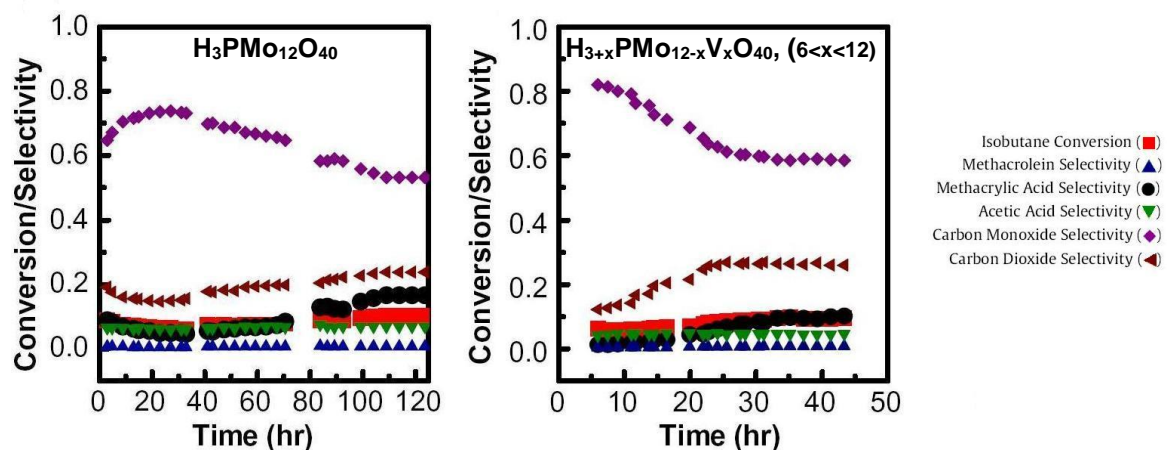
### 2.3.1 Aktive Phase und Ausbildung der Defektstrukturen

Anfänglich wurde bei HPA-katalysierten Reaktionen die Annahme getroffen, dass der katalytisch aktive Zustand von Heteropolysäuren identisch sei mit dem der bei Raumtemperatur vorliegt, wenn die Primärstruktur vollständig intakt ist und die Sekundärstruktur eine perfekt kristalline Phase darstellt. Diese Überlegung konnte bereits relativ früh durch *In-situ*-XRD- und TG-Untersuchungen durch FOURNIER ET AL.<sup>[61, 77]</sup> und Publikation der Arbeitsgruppe von SCHLÖGL<sup>[7, 8, 27, 28]</sup> widerlegt werden. So wurden bis zu fünf verschiedene Phasen während des Aufheizens von Raumtemperatur auf reaktionstypische Temperaturen beobachtet.<sup>[8]</sup>

Es konnte gezeigt werden, dass die katalytische Aktivität hauptsächlich erst ab dem Punkt einsetzt, an dem Kristallwasser bzw. das konstitutionelle Wasser aus der HPA ausgebaut wird. Ab diesem Punkt beginnt der Austrag von geringen Mengen an reduzierten Übergangsmetallatomen (Mo und V), die nach dem Verlassen der Primärstruktur die kationischen Positionen innerhalb der Sekundärstruktur besetzen.<sup>[16, 19, 22, 75]</sup> Diese wirken in Analogie zu den Alkalimetall-Gegenkationen stabilisierend auf die teilweise fragmentierten Keggin-Anion-Netze und ihre Lewis-Acidität beschleunigt Reoxidationsvorgänge. Diesen entstehenden Defektstrukturen innerhalb der Sekundärstruktur, oft auch lakunäre Strukturen genannt, wird die katalytische Aktivität zugesprochen. Die lakunären Keggin-Strukturen entstehen bei Restrukturierungsvorgängen, bei denen  $\text{VO}_x$ - und  $\text{MoO}_x$ -Fragmente aus dem Keggin in die Sekundärstruktur migrieren.<sup>[7, 49, 83]</sup> Diese enthalten unter anderem partiell reduzierte Metallspezies ( $\text{Mo}^{5+}$  bzw.  $\text{V}^{4+}$ ), die als Elektronensenken für Redox-Vorgänge in Frage kommen, was durch Multi-*In-situ*-Analysemethoden von JENTOFT ET AL.<sup>[28]</sup> gezeigt werden konnte. Dieser partielle Zerfall der Sekundärstruktur ist nötig, da z. B. vollständiges Versalzen der HPA dazu führt, dass sich diese Defekte nicht ausbilden und folglich der Katalysator inaktiv verbleibt (siehe **Kapitel 2.2.4**).<sup>[28, 58, 81]</sup>



Vanadium treibt diesen Prozess der Aktivierung voran, was durch Beobachtungen von NAIR ET AL.<sup>[60]</sup> belegt werden konnte. Langzeituntersuchungen bei der Oxydehydrierung von Isobutan zeigten, dass ein vanadiumsubstituierter HPA-Katalysator bereits nach 20 h Betriebszeit eine Selektivitätssteigerung erfährt. Dahingegen dauert diese Aktivierungsperiode beim unsubstituierten Katalysator 80 h, was in **Abbildung 2-5** gezeigt wird. Folglich dient Vanadium als eine Art hemilabiler Füllstoff, welcher durch seinen erleichterten Austritt aus der Primärstruktur des Keggin-Anions die Ausbildung der Defektstrukturen beschleunigt und dabei gleichzeitig durch das Besetzen der kationischen Positionen die Stabilisierung der Sekundärstruktur übernimmt.<sup>[18, 28]</sup>



**Abbildung 2-5:** Gegenüberstellung der Aktivierungsperiode der unsubstituierten Molybdätophosphorsäure (links) und der Vanadomolybdophosphorsäure (rechts) bei der Oxydehydrierung von Isobutan.<sup>[60]</sup>  
Mit Genehmigung verwendet aus Referenz <sup>[60]</sup>. Copyright © 2009, Elsevier Inc.

Ab hohen Temperaturen, bei denen auch die letzten in der HPA enthaltenen Protonen als konstitutionelles Wasser verloren gehen, entstehen zusätzlich zu den ggf. vorherrschenden reduzierenden Feedgas-Zusammensetzungen weitere Sauerstofffehlstellen. Dieser Vorgang darf ein gewisses Maß nicht überschreiten, da sonst die katalytische Aktivität aufgrund der vermehrten Bildung von MoO<sub>3</sub> vollständig verloren geht.<sup>[7, 15, 18, 27, 28, 60, 69]</sup> Der Vorgang der Reoxidation, bei dem Gasphasen-Sauerstoff die Fehlstellen an Gittersauerstoff wieder auffüllt, wirkt dem Sauerstoffausbau entgegen. Wasser im Feedgas verdrängt darüber hinaus die auf der Oberfläche adsorbierten organischen Moleküle.<sup>[13, 15, 18, 19, 24, 29, 84]</sup> Alle Erkenntnisse und Ergebnisse deuten darauf hin, dass die synthetisierte HPA eine Art Präkursor der dehydrierten HPA bildet, die selbst wiederum den Präkursor der katalytisch aktiven Phase darstellt.<sup>[7, 8, 28, 60]</sup>

### 2.3.2 Katalysatordesaktivierung und Zerfall der Keggin-Anionen

Die Desaktivierung der Heteropolysäuren ist durch die Bildung von Molybdäntrioxid gekennzeichnet. Dieses ist selbst katalytisch inaktiv bzw. begünstigt allenfalls die Totaloxidation von organischen Molekülen, wodurch die angestrebte Selektivoxidation zunehmend erschwert wird. Folglich führt die, ab Temperaturen jenseits der 400 °C, stattfindende MoO<sub>3</sub>-Bildung zu einer Verminderung der für die Selektivoxidation verantwortlichen Defektstrukturen in der Sekundärstruktur von Heteropolysäuren. Um die Desaktivierung zu inhibieren, muss ein Totalzerfall der Keggin-Anionen verhindert werden, was beispielsweise durch das partielle Versalzen der Heteropolysäuren (siehe **Kapitel 2.2.4**) erreicht werden kann.<sup>[7, 8, 19, 28, 60]</sup> Generell stabilisieren nichtflüchtige Kationen die Primärstruktur des Keggin-Anions und induzieren eine höhere thermische Stabilität.<sup>[9, 19, 58]</sup>

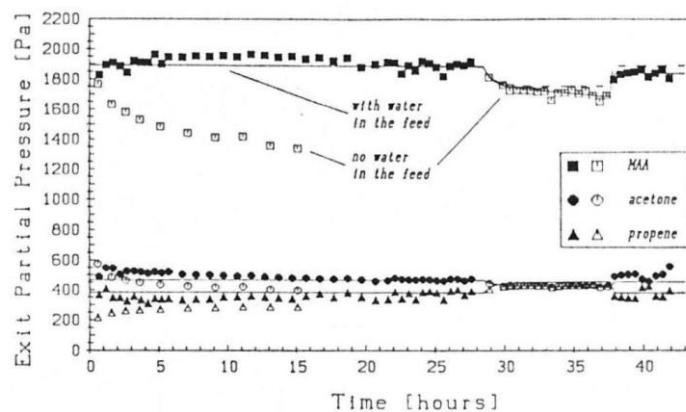
Bei der Zersetzung von Molybdätrioxyphosphorsäure beobachtete NAIR ET AL.<sup>[60]</sup> die Bildung einer Oxomolybdätrioxy-Zwillingsstruktur, die Strukturähnlichkeiten zu Heptamolybdätrioxy zeigte, bevor der terminale Zerfall zum thermodynamisch stabilsten MoO<sub>3</sub> eintrat. Wenn diese natürliche und nützliche Defektstrukturausbildung in zu erhöhtem Maße stattfindet, kann dies ebenfalls zur Zersetzung der Sekundärstruktur führen. Wenn sich demzufolge genügend beschädigte Mo-O-Aggregate zusammenlagern und die Strukturvorlage des Keggin-Anions verloren geht, bricht das Netz zusammen und die vermehrte Bildung von MoO<sub>3</sub> findet statt.

Eine weitere reversible Form der Desaktivierung konnte durch die vermehrte Adsorption von organischen Säuren an den reduzierten Metallzentren festgestellt werden. Die somit blockierten aktiven Zentren stehen folglich nicht mehr für die selektive Partialoxidation von Aldehyden zur Verfügung. Eine zu hohe Substratbeladungsdichte auf der Katalysatoroberfläche kann zusätzlich zu Coke-Bildung führen, der die katalytisch aktive Fläche vermindert. Durch die Reoxidation mit Sauerstoff und dem Beimischen von Wasser im Feed kann dieser Form der temporären und reversiblen Katalysatordesaktivierung entgegen gewirkt werden (siehe **Kapitel 2.3.3**).<sup>[11, 13, 19, 65]</sup> Eine interessante Form der Langzeitdesaktivierung konnte durch WATZENBERGER ET AL.<sup>[13]</sup> nachgewiesen werden. So wurde bei der Umsetzung von Isobuttersäure an Vanadomolybdophosphorsäure (H<sub>6</sub>PV<sub>3</sub>Mo<sub>9</sub>O<sub>40</sub>) bei ca. 320 °C ein Austrag von Molybdän entlang der Katalysatorschüttung festgestellt. Demnach entzieht der methacrylsäurehaltige Produktstrom MoO<sub>3</sub> kontinuierlich aus dem vorderen Teil der Katalysatorschüttung. Dieses setzt sich entweder im hinteren Teil der Katalysatorschüttung wieder ab oder wird gar bei längeren Betriebsdauer aus dem Reaktor herausgeschleust. Durch die Vorsättigung des Feedgasstroms über MoO<sub>3</sub> konnte diese Form der Langzeitdesaktivierung durch Molybdänaustrag verhindert werden.<sup>[13]</sup>

### 2.3.3 Rolle von Wasser im Feedgas

Die unbefriedigende Thermostabilität von Heteropolysäuren und ihre damit verbundene kurze Lebensdauer sind die wesentlichen Nachteile bei der Katalyse mit HPA-Verbindungen. So wurde bereits früh beobachtet, dass durch das Beimischen von Wasserdampf in den Feed die Katalysatorstandzeit verlängert werden konnte.<sup>[7, 13, 15, 18, 61, 70, 85–87]</sup> Hierdurch wurden Temperaturbereiche zugänglich, bei denen sonst der sofortige oder beschleunigte HPA-Zerfall einsetzen würde. Zusätzlich wurde eine verbesserte katalytische Aktivität beobachtet. Über die Gründe dieses Effekts gibt es verschiedene Hypothesen und Beobachtungen. In jedem Fall wird durch das Beimischen von Wasser im Feed die Substratdichte auf der Katalysatoroberfläche verringert und dadurch Nebenreaktionen zurückdrängt.<sup>[7, 8, 13, 15, 18, 19, 24, 29, 49]</sup> Somit verhindert Wasser die durch die organischen Moleküle hervorgerufene Kurzzeitdesaktivierung, was in **Abbildung 2-6** verdeutlicht werden soll.<sup>[13]</sup> Zusätzlich wird berichtet, dass der Sauerstoff aus Wassermolekülen die Sauerstoffvakanz leichter besetzen kann als Gasphasensauerstoff. Die angebundenen H-Atome erhöhen dabei die Protonendichte auf der Katalysatoroberfläche, was sich positiv auf die Selektivität auswirken soll.<sup>[13, 66]</sup> Anhand von *In-situ*-XRD-Studien unter Reaktionsbedingungen konnte gezeigt werden, dass Wasser im Feed dazu beiträgt die metastabile Anhydrid-Spezies zu stabilisieren.<sup>[8, 61, 70]</sup>

Mitte der 90er Jahre wurde für ausreichend hohen Partialdruck an Wasserdampf im Feed ein Wiederaufbau der HPA aus dessen Zersetzungsprodukten beobachtet. Diese langsame Form der Regeneration beinhaltet die Hydrolyse von  $\text{MoO}_3$  und beruht auf dem gleichen Prinzip, wie es auch bei der Synthese aus den Metalloxiden der Fall ist.<sup>[7, 8, 18, 64]</sup>



**Abbildung 2-6:** Veranschaulichung des Wassereinflusses im Feedgas auf die HPA-katalysierte Oxydehydrierung von Isobuttersäure zu Methacrylsäure (Aceton und Propen entstehen als Nebenprodukte).<sup>[13]</sup>  
Mit Genehmigung verwendet aus Referenz <sup>[13]</sup>. Copyright © 1991, Elsevier B.V..

---

Durch  $^{18}\text{O}$ -Isotopenaustauschexperimente der Arbeitsgruppe von MISONO<sup>[25, 67]</sup> konnte bewiesen werden, dass das Beimischen von Wasser im Feed den Bulk des Katalysators in die Katalyse miteinbezieht. Demzufolge vergrößert das Wasser die effektive Oberfläche des Katalysators und trägt zur Verbesserung der Performance bei. Zusätzlich werden hierdurch Hydroxylgruppen auf der Katalysatoroberfläche gebildet.<sup>[11, 25, 28]</sup>

### 2.3.4 Mögliche Mechanismen der Katalyse mit (Vanadium-)Heteropolysäuren

Die Partialoxidation von Aldehyden zu Carbonsäuren an Heteropolysäuren verläuft global betrachtet nach dem *Mars-van-Krevelen*-Mechanismus, der sich formal in zwei Schritte unterteilen lässt.<sup>[68]</sup> Im ersten Schritt wird das Substrat durch ein auf der Katalysatoroberfläche befindliches Sauerstoffatom oxidiert, so dass eine Sauerstoffvakanz zurück bleibt. Diese wird anschließend im zweiten Schritt durch Sauerstoff aus der Gasphase wieder besetzt.<sup>[13, 15, 16, 25, 29, 31, 35, 52, 66, 84, 87, 88]</sup> Die Gittersauerstoffatome nehmen dabei an den Katalysevorgängen teil, da ein direkter Sauerstoffaustausch zwischen der HPA und dem Substrat festgestellt werden konnte. Große Substrate werden von der Oberfläche her oxidiert (*surface-type*), wohingegen kleine Substrate wie Wasser, CO oder H<sub>2</sub> auch bis in den *Bulk* des Katalysators vordringen können (*bulk-type*).<sup>[53]</sup> Dies führt nicht zuletzt dazu, dass die Wasserpräsenz im Feedgas den *Bulk* auch bei sonst nur an der Oberfläche ablaufenden Reaktionen in die Katalysevorgänge miteinbezieht.<sup>[8, 11, 23, 25, 67]</sup>

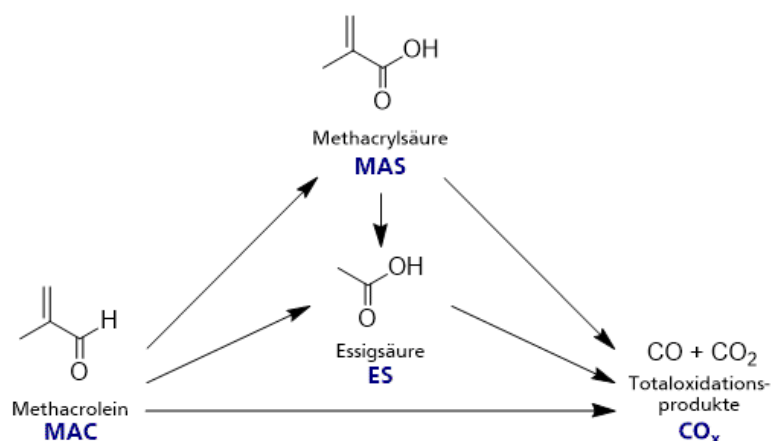
Das Oxidationspotential des Katalysators ist für die Selektivität zum gewünschten Produkt von großer Bedeutung und wird durch das HOMO-LUMO-Verhältnis innerhalb der HPA bestimmt. Die Elektronendichteverteilung kann hierbei durch die Dotierung mit verschiedenen Metallen beeinflusst werden, was sich auf den Redox-Zyklus der HPA auswirkt.<sup>[16, 17, 22, 58, 59, 62, 66]</sup>

Aus Molekülorbital-Berechnungen und IR-spektroskopischen Studien geht hervor, dass die verbrückenden Sauerstoffatome O<sub>b</sub> die aktive Sauerstoffspezies des Katalysators darstellen. Hieran adsorbiert das Substrat und verbraucht diese im Zuge der Partialoxidation.<sup>[16, 17, 24]</sup> Ein Verbrauch dieser verbrückenden Sauerstoffatome O<sub>b</sub>, entweder durch den Ausbau von konstitutionellem Wasser oder durch Oxidation von organischen Substraten, erklärt auch den Zerfall von Keggin-Anionen in die Metalloxide und die Ausbildung der Defektstrukturen (siehe **Kapitel 2.3.1**).

Kinetische Untersuchungen am System Methacrolein zu Methacrylsäure ergaben, dass für kleine Sauerstoffpartialdrücke die Reoxidation geschwindigkeitsbestimmend ist.<sup>[15, 31]</sup> Für hohe Partialdrücke hingegen verhielt sich der Umsatz unabhängig vom Sauerstoffgehalt und die

Substratoxidation bzw. Katalysatorreduktion wurde zum limitierenden Schritt. Der Verbrauch an Methacrolein war zudem unabhängig von der Konzentration an Methacrylsäure und die Geschwindigkeiten der Folgereaktionen unabhängig von den Methacrolein- und Methacrylsäure-Konzentrationen.<sup>[31]</sup>

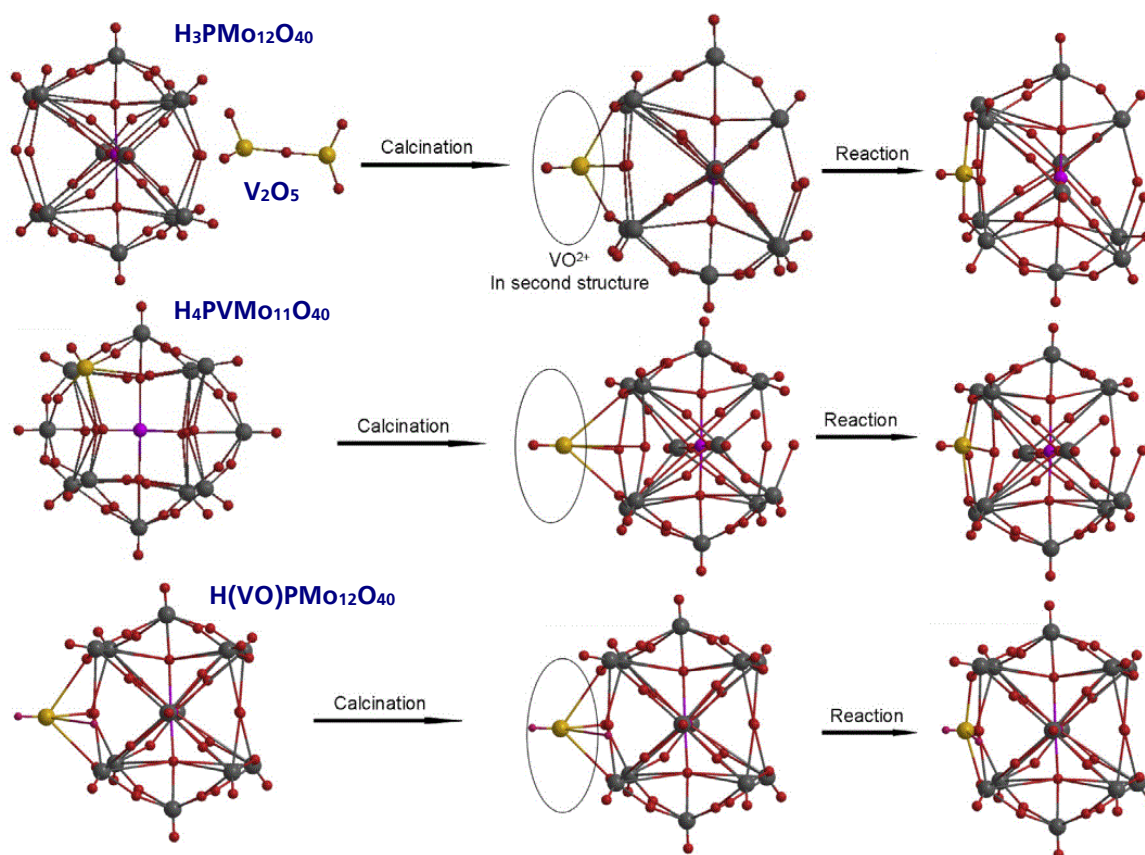
In **Abbildung 2-7** ist das Reaktionsnetz abgebildet. Methacrolein wird über alle drei Reaktionspfade verbraucht und Methacrylsäure wird ebenfalls unter Bildung von Totaloxidaionsprodukten und Essigsäure verbraucht. Essigsäure wird somit sowohl in einer Parallel- als auch einer Folgereaktion gebildet. Die Folgeoxidation von Essigsäure als auch Methacrylsäure zu den Totaloxidaionsprodukten wird durch die Präsenz von Wasser im Feedgas aufgrund der kompetitiven Adsorption deutlich vermindert.



**Abbildung 2-7:** Reaktionsnetz der HPA-katalysierten Oxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure.<sup>[15]</sup>  
Mit Genehmigung verwendet aus Referenz <sup>[15]</sup>. Copyright © 2016, American Chemical Society.

Die Rolle von Vanadium ist derzeit noch nicht vollständig aufgeklärt und zentraler Bestandteil einiger Forschungsgruppen und Publikationen aufgrund seines aktivitätssteigernden Beitrags bei HPA-katalysierten Reaktionen.<sup>[7, 8, 14, 16, 27, 31, 33, 35, 40, 49, 61, 72, 76, 81, 89]</sup>

Unabhängig von der originären Position des Vanadiums nach der Herstellung des HPA-Präkursor wandert es nach der Kalzinierung bzw. unter Reaktionsbedingungen in die Sekundärstruktur der HPA, was schematisch in **Abbildung 2-8** dargestellt ist.<sup>[7, 72]</sup> Dort erfüllt es zum einen seine Rolle als Übergangsmetallkation und verbrückt das Keggin-Anion-Netz, zum anderen bringt es aufgrund seiner vom Molybdän unterschiedlichen elektronischen Struktur vorteilhafte Redox-Eigenschaften mit sich. Hierdurch werden andere Ladungstransfers möglich, die die Reoxidation beschleunigen, mehr Sauerstoff-Mobilität ermöglichen und im Allgemeinen eine bessere Reduzierbarkeit des Katalysators ermöglichen.<sup>[7, 11, 16, 31, 58, 72, 76]</sup>



**Abbildung 2-8:** Unterschiedliche Lokalisierung von Vanadium bzw. Vanadiumspezies in der HPA-katalysierten Selektivoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure.<sup>[72]</sup>  
Mit Genehmigung verwendet aus Referenz <sup>[72]</sup>. Copyright © 2015, Elsevier Inc.

So konnte über XPS-Analysen beobachtet werden, dass nach der Kalzinierung von HPA-Katalysatoren überwiegend die hochoxidierte  $\text{V}^{5+}$ -Spezies enthalten ist, jedoch auch teilweise reduzierte  $\text{V}^{4+}$ -Spezies vorliegen.<sup>[48, 90]</sup> In Ausbauproben von Katalysatoren ist die Menge an reduzierter Vanadylspezies ( $\text{V}^{4+}$ ) stets deutlich größer, was für eine Beteiligung von Vanadium im Katalysezyklus spricht.<sup>[50, 73]</sup>



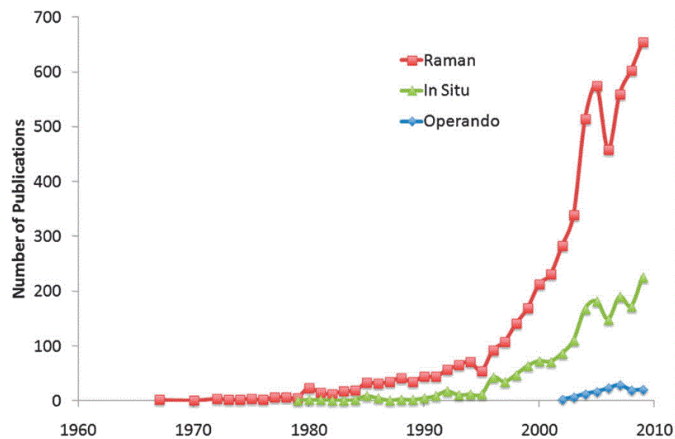
---

## 2.4 *In-situ*-Charakterisierung von Katalysatoren

Bañares et al.<sup>[38]</sup> formulierte den Satz - „*Catalysis cannot be understood without spectroscopy*.“. Die Kenntnis über Strukturen und Aufbau der katalytisch aktiven Phase ist im Bereich der heterogenen Katalyse von großer Bedeutung und wird meist durch Spektroskopie erst ermöglicht. Hieraus werden wichtige Rückschlüsse für die Optimierung von Katalysatoren und deren Herstellung gezogen. Hierbei müssen viele verschiedene Analysemethoden und Aspekte herangezogen werden, um den Zustand des Katalysators, besonders unter Reaktionsbedingungen und am Ort des Geschehens (*lat. in situ*), nachvollziehen zu können. Durch die daraus gewonnenen Erkenntnisse können die Katalysatoreigenschaften durch rationales Katalysatordesign auf molekularer Ebene in die gewünschten Richtungen dirigiert werden. Eine Weiterentwicklung der *In-situ*-Spektroskopie, die *Operando*-Spektroskopie, beschreibt die Anwendung von prozess- und realitätsnahen Messzellendesigns, bei denen gleichzeitig zu den spektroskopischen Informationen auch die Aktivität online gemessen. Der Einfachheit halber wird in dieser Arbeit jedoch nur die Terminologie „*in situ*“ verwendet. <sup>[12, 38, 40, 60, 91]</sup>

### 2.4.1 *In-situ*-Raman-Spektroskopie

Die *In-situ*-Charakterisierung von Katalysatoren ist ein wichtiges Hilfsmittel für ein rationales Katalysatordesign nach dem quantitativen Struktur-Wirkungs-Beziehungs-Prinzip (QSAR). Während bei der konventionellen *Ex-situ*-Charakterisierung die Spektren vor oder nach der Reaktion aufgezeichnet werden, wobei aufgrund der unterschiedlichen Bedingungen (Temperatur, Atmosphäre, etc.) Informationen verloren gehen, werden bei der *In-situ*-Charakterisierung prozessnähere Zustände abgebildet. Durch die spektroskopischen Untersuchungen von katalytisch aktiven Systemen unter reaktionsnahen Bedingungen lassen sich Informationen auf molekularer Ebene gewinnen. So können Aufbau und Zusammensetzung des aktiven Zentrums, Adsorbatstrukturen, Oxidationszustand und Koordinationssphäre von Metallatomen oder Reaktionsintermediate detektiert werden. Oftmals werden hierzu ein Vielzahl von spektroskopischen Techniken (UV/Vis, XAS, EPR, NMR, etc.) angewandt, jedoch ist neben der IR-Spektroskopie die Raman-Spektroskopie eine Schlüsseltechnologie für die *In-situ*-Charakterisierung.<sup>[34, 39–41, 91–93]</sup> Obwohl der Raman-Effekt bereits 1928 beschrieben wurde, geriet die Raman-Spektroskopie erst gegen Ende des 20. Jahrhunderts mehr in den Fokus als katalytisches Analysewerkzeug, was erst durch die moderne Elektrotechnik und den Zugang zu präzisen optischen Komponenten ermöglicht wurde.<sup>[34, 38, 94]</sup> Dieser Sachverhalt wird in **Abbildung 2-9** ersichtlich und erklärt die zur Jahrtausendwende signifikant ansteigende Anzahl an Publikationen auf dem Gebiet.<sup>[34]</sup>

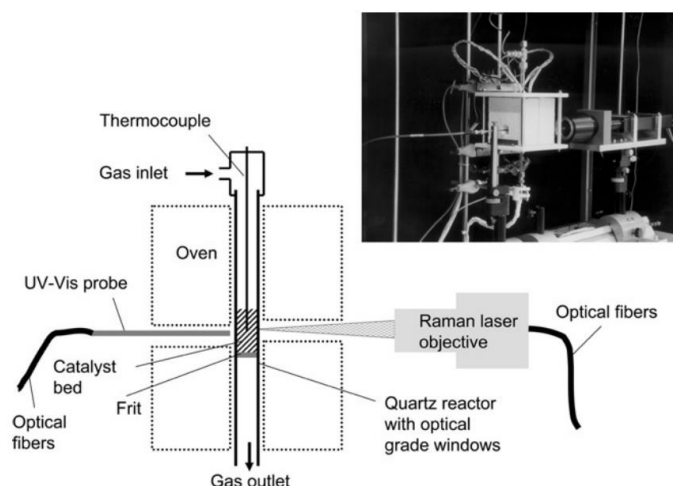


**Abbildung 2-9:** Chronologischer Verlauf und Anzahl der Publikationen bzgl. Raman Spektroskopie und heterogener Katalyse in der wissenschaftlichen Literatur.<sup>[34]</sup>

Mit Genehmigung verwendet aus Referenz <sup>[34]</sup>. Copyright © 2010, The Royal Society of Chemistry.

## 2.4.2 Messzellendesign und konfokale Raman-Mikroskopie

Die Anregung von Raman-Signalen erfolgt durch sichtbares Licht. Dies erfordert den Einsatz von lichtdurchlässigen Materialien, wie Quarzglas oder Calciumfluorid beim Bau von *In-situ*-Messzellen. Weiterhin können Raman-Spektren über einen breiten Druck- und Temperaturbereich ( $\leq 100$  bar,  $\leq 800$  °C) aufgenommen werden sofern es der Versuchsaufbau und die Messzelle zulassen.<sup>[38, 89]</sup> Der schematische Aufbau einer *In-situ*-Messzelle ist in **Abbildung 2-10** gezeigt.<sup>[91]</sup> Im Gegensatz zu anderen Spektroskopie-Techniken werden hierdurch realitätsnähere Messzellendesigns möglich, die den Geometrien technischer Reaktoren ähnlicher sind (bzgl. Totvolumen minimiert, *Plug-Flow*-Verhalten, etc.).<sup>[34, 38, 39, 42, 91]</sup>



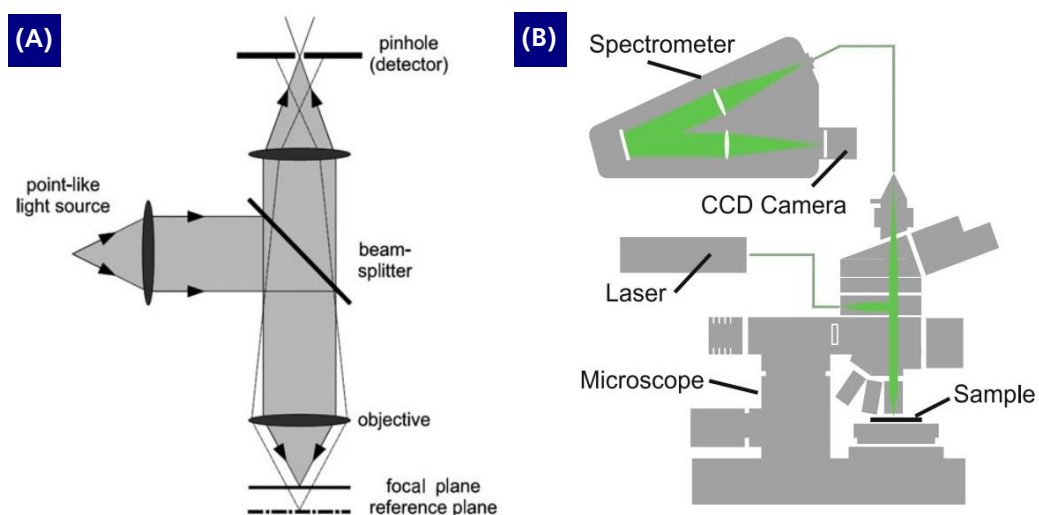
**Abbildung 2-10:** Schema einer UV/Vis-Raman-Quarzreaktor-Messzelle zur *In-situ*-Charakterisierung von heterogenen Katalysatoren unter prozessnahen Bedingungen.<sup>[91]</sup>

Mit Genehmigung verwendet aus Referenz <sup>[91]</sup>. Copyright © 2003, The Royal Society of Chemistry.



Das bereits 1957 patentierte Prinzip eines konfokalen Lichtmikroskops wurde erstmals in den 1990er Jahren mit einem Raman-Spektrometer kombiniert, was die Geburtsstunde der heutigen konfokalen Raman-Mikroskope definierte.<sup>[38, 95, 96]</sup> Diese finden heutzutage Anwendung in (Polymer-)Materialforschung, Forensik, pharmazeutischer Entwicklung sowie Qualitätssicherung und Mineralogie, jedoch haben auch Katalytiker die Vorteile der orts aufgelösten Raman-Spektroskopie für sich entdeckt.<sup>[7, 32, 38, 93, 95]</sup>

Die konfokale Mikroskopie ist eine spezielle Technik, bei der eine punktförmige Lichtquelle auf eine Probe fokussiert wird. Das zurückgestreute Licht der Probe wird durch eine Sammellinse auf einem Detektor fokussiert, vor dem sich eine lochförmige Blende, die sog. Apertur, befindet. Innerhalb dieser Anordnung kann nur der zentrale Teil des Fokus die Blende passieren. Strahlengänge außerhalb der fokalen Ebene gelangen nicht zum Detektor. Die gewonnenen Informationen stammen somit aus einem kleinen Teilbereich der Probe, weil die Lochblende die anderen Strahlengänge nicht passieren lässt. Dieser Effekt wirkt zudem fluoreszenzunterdrückend, gerade auch weil nur ein kleiner Ausschnitt der Probe durch das einfallende Licht angeregt wird. Mit Hilfe dieser Kombination kann, dank der hohen numerischen Apertur der optischen Linse, die Effizienz bei der Detektion von Raman-Signalen gesteigert werden. Die eingesetzte Laser-Leistung sollte jedoch der Probe entsprechend gewählt werden, da zu hohe Leistungen zum Verbrennen der Probe führen können und die Messergebnisse verfälscht werden.<sup>[7, 14, 20, 21, 34, 37, 39, 73, 90, 95]</sup> Der schematische Aufbau eines konfokalen Raman-Mikroskops ist in **Abbildung 2-11** gezeigt.<sup>[95]</sup>



**Abbildung 2-11:** (A) Prinzip der konfokalen Mikroskopie.  
(B) Schematischer Aufbau eines konfokalen Raman-Mikroskops.<sup>[95]</sup>

Mit Genehmigung verwendet aus Referenz <sup>[95]</sup>. Copyright © 2010, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.



---

## 3 Aufgabenstellung

---

Die HPA-katalysierte Selektivoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure konnte bereits in einigen Forschungsarbeiten näher untersucht werden, jedoch sind viele mechanistische Details noch nicht vollständig aufgeklärt, obwohl dieses Katalysatorsystem seit ungefähr 40 Jahren industriell angewandt wird. Erst durch den vermehrten Einsatz von *Multi-In-situ*- und *Operando*-Charakterisierungstechniken, bei denen Katalysatorsysteme unter prozessrelevanten Bedingungen im arbeitenden Zustand untersucht werden konnte, wurden tiefere Einblicke möglich und es konnten Struktur-Wirkungs-Beziehungen daraus abgeleitet werden.

Daher ist der Aufbau und die erfolgreiche Inbetriebnahme einer Versuchsanlage mit *In-situ*-Raman-Messzelle mit *Online*-GC-Analytik das erste Teilziel dieser Arbeit (siehe **Kapitel 4.2**). Die Erfassung von reproduzierbaren Raman-Spektren des HPA-Katalysators, bei gleichzeitiger Messung der Performance, bildet das methodische Fundament, um Rückschlüsse auf positive oder auch negative Katalysatorcharakteristika zu ziehen (siehe **Kapitel 5.1.1**). Die beobachteten Signale innerhalb der eigens präparierten HPA-Spektren werden hierzu soweit möglich mit literaturbekannten Raman-Spektren verglichen (siehe **Kapitel 5.1.2**). Die Einflüsse von verschiedenen Feedgas-Zusammensetzungen auf den HPA-Katalysator werden untersucht, da diese Restrukturierungsprozesse im Katalysator verursachen können, die sich direkt auf die Katalysatorperformance auswirken könnten (siehe **Kapitel 5.1.3**). Weiterhin sollen die Einflüsse des über Cäsium eingestellten Versalzungsgrads sowie die An- und Abwesenheit von Vanadium bei den Molybdätophosphorsäuren untersucht werden (siehe **Kapitel 5.1.4 & 5.1.5**).

Die in der Literatur diskutierte besondere Rolle von Vanadium bei den HPA-Katalysatoren als Vanadylspezies ( $\text{VO}^{2+}$ ) im Falle der Vanadomolybdophosphorsäuren ist das Hauptaugenmerk dieser Arbeit, weshalb diese Charakteristik vertieft studiert werden soll. Die Entstehung der Vanadylspezies erfolgt in der Regel bei vanadiumhaltigen Heteropolysäuren über deren thermische Aktivierung bei der Kalzinierung sowie unter Reaktionstemperaturen im Laufe der Ausbildung der sog. Defektstrukturen. Mittels Raman-Spektroskopie kann die Vanadylspezies ( $\text{VO}^{2+}$ ) aufgrund der charakteristischen Bande bei  $1034\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden.<sup>[7]</sup> Daher soll durch die Modifikation von HPA-Katalysatoren mit verschiedenen  $\text{VO}^{2+}$ -haltigen Lösungen geprüft werden, ob eine gezielte oberflächliche Anreicherung dieser aktiven Spezies auch über eine Imprägnierung erzielt werden kann (siehe **Kapitel 5.2**). Gemäß der einschlägig in der Literatur diskutierten Rolle von Vanadium bei HPA-katalysierten Selektivoxidationen, könnte über diese zusätzliche präparative Aufbringung von Vanadylkationen idealerweise ein besonders ausgeprägter positiver Einfluss auf die Katalysatorperformance induziert werden.

---

Sofern durch diese Vanadylkationen-Modifizierung eine verbesserte katalytische Performance für die eigens präparierten HPA-Katalysatorsysteme beobachtet werden, könnte die Methodik der Imprägnierung auch auf einen industriell angewandten HPA-Katalysator übertragen werden (siehe **Kapitel 5.3**). Diese technisch einfach zu realisierende nachträgliche Modifikation könnte, sofern sie sich positiv auf die Katalysatorperformance auswirkt, verhältnismäßig einfach in bestehende Katalysatorherstellungsprozesse integriert werden, was aus industrieller Perspektive eine attraktive Option darstellen könnte.

Das aus den Untersuchungen dieser Arbeiten generierte Wissen soll zum tieferen Verständnis der HPA-katalysierten Methacrolein-Oxidation zu Methacrylsäure beitragen und die Basis für ein rationales Katalysatordesign bilden. Eine Verbesserung der Langzeitstabilität, welche bei industriellen Heteropolysäure-Katalysatoren derzeit noch unbefriedigend ist, wäre hierbei neben der verbesserten katalytischen Performance von besonderem Interesse.

## 4 Experimenteller Teil

Im folgenden Abschnitt werden die experimentellen Durchführungen, von der eigenen Katalysatorherstellung bis hin zum standardisierten Messprozedere an der Kinetikapparatur, näher erläutert. Dabei wird zunächst auf die über Sprühtrocknung eigens hergestellten HPA-Katalysatorpräkursoren eingegangen. Die verwendete Sprühtrocknungsanlage, die Modifizierung durch die nachträgliche Imprägnierung sowie die Kalzinierungsvorgänge stehen im Vordergrund und werden detailliert vorgestellt. Weiterführend wird die im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute Rohrreaktor-Kinetikapparatur mit *In-situ*-Raman-Messzelle und *Online*-GC-Analytik erklärt. Abschließend wird das Standard-Experiment erläutert sowie alle weiteren davon abgeleiteten Experiment-Variationen, die untersucht wurden.

### 4.1 Katalysatorherstellung

In Analogie zu den gängigen Präparationsmethoden, die in der Literatur und den Industriepatenten beschrieben sind, wurde die nasschemische Herstellung einer HPA-Präkursorlösung mit nachfolgender Sprühtrocknung und Kalzinierung als Herstellungsmethode gewählt (siehe **Abbildung 4-1**).<sup>[31, 51, 85, 86, 97]</sup>



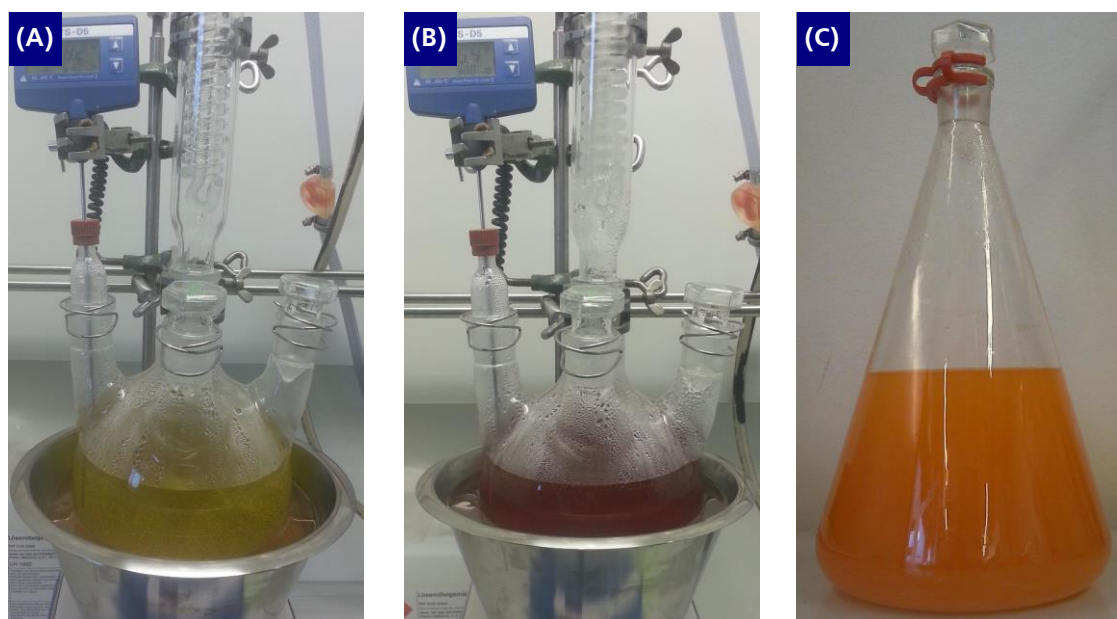
**Abbildung 4-1:** Schematische Darstellung der Katalysatorherstellung.

Die in dieser Arbeit hergestellten Katalysatoren beschränken sich dabei auf die wesentlichen Komponenten der industriellen Heteropolysäuren (Cs, P, Mo, V). Da performanceoptimierte (Industrie-)Katalysatoren in der Regel jedoch diverse weitere Metalldotierungen enthalten, die alle zusätzliche Effekte in die Katalyse einbringen und die Charakterisierung erschweren, wurde auf deren Zusatz verzichtet.<sup>[37, 58, 62, 85, 86]</sup> Es wurden nahezu ausschließlich  $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}$ -HPA präpariert, da diese durch ihre hohen Oberflächen und die erhöhte thermische Stabilität als besonders geeignete Katalysatoren für die heterogene Partialoxidation von Methacrolein gelten.<sup>[7, 11, 28, 31, 35]</sup> Die angegebenen Stöchiometrien beziehen sich auf die Zusammensetzungen aus den Einwaagen, auch wenn die finale tatsächliche HPA-Zusammensetzung von der hierdurch angegebenen abweichen kann. Jegliche von dieser Zielstöchiometrie gewünschten abweichenden Zusammensetzungsvariationen bzgl. Cäsium oder Vanadium sind explizit ausgewiesen und erläutert. Die HPA-Katalysatorzusammensetzung  $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}$ -HPA wird fortan auch als Standard-Katalysator bezeichnet und sinngemäß mit „ $\text{Cs}_2\text{V}$ -HPA“ abgekürzt.

Für sämtliche Ansätze wurden ausschließlich die Chemikalien bzw. Hersteller verwendet, die der im Anhang befindlichen **Tabelle 8-10** zu entnehmen sind. Hierbei spielen Hersteller und Reinheit der eingesetzten Chemikalien eine wesentliche Rolle, da je nach Herstellungsprozess verschiedene Metallverunreinigungen enthalten sein können. Letzteres kann sich unterschiedlich auf die HPA-Synthese und Katalysatorperformance auswirken, weshalb hier ausschließlich *Mono-Sourcing* betrieben wurde.

#### 4.1.1 Nasschemische Herstellung der HPA-Präkursorlösung

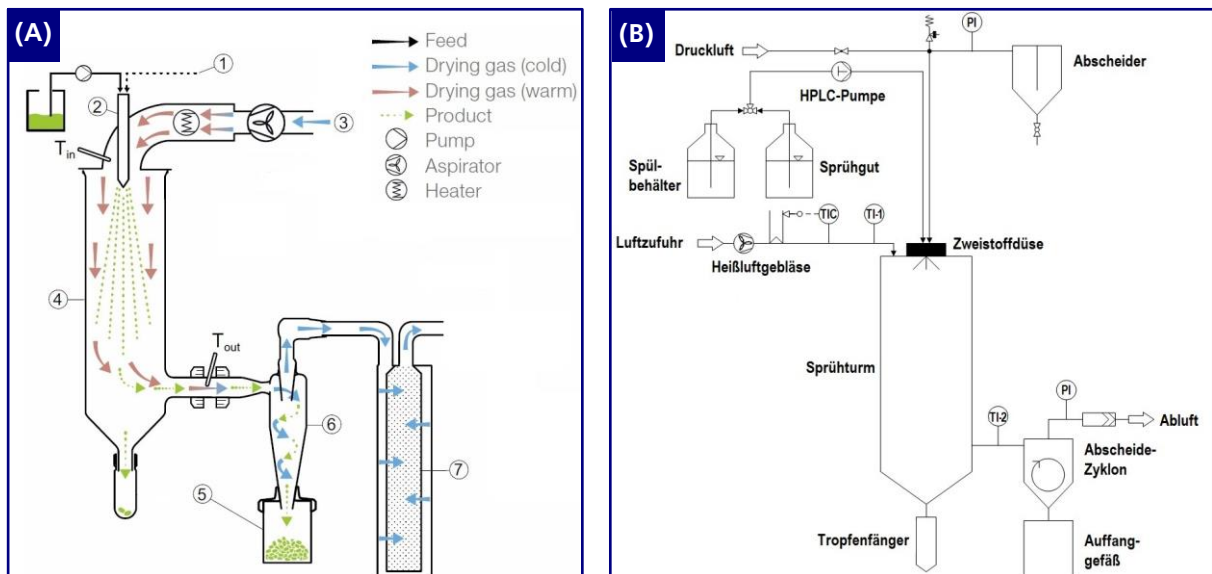
Für die Herstellung der Präkursorlösung werden 1,5 L dest. Wasser in einem 2-L-Vierhalskolben mit Rückflusskühler und Magnetrührer vorgelegt und auf 50 °C erwärmt. Im Anschluss daran wird Ammoniumheptamolybdat-Tetrahydrat (Mo-Quelle) darin gelöst und darauffolgend Ammoniummetavanadat (V-Quelle) hinzugefügt. Bei Zugabe der V-Quelle färbt sich die Lösung gelb. Nach 10-minütigem Rühren wird die Lösung auf 90 °C erwärmt und mit *ortho*-Phosphorsäure (P-Quelle) ( $w = 45 \% (g\ g^{-1})$ ) angesäuert. Die gelbe Reaktionslösung färbt sich tiefrot. Danach erfolgt die Zugabe von Cäsiumnitrat (Cs-Quelle). Die Lösung wird eine Stunde lang bei 90 °C mit 500 U min<sup>-1</sup> gerührt. Dabei färbt sich die Lösung tieforange (siehe **Abbildung 4-2 (B)**). Die HPA-Präkursorlösung wird anschließend ungerührt für 30 Minuten unter einsetzender Trübung absitzen lassen, wobei die charakteristische Orange-Färbung entsteht, bevor der Ansatz an der vorgeheizten Sprühtrocknungsanlage verarbeitet wird. Die Einwaagen der Chargen sind dem Anhang (siehe **Tabelle 8-8**) zu entnehmen.



**Abbildung 4-2:** (A) Nasschemischer Ansatz der HPA-Präkursorlösung nach der Zugabe der Mo- und V-Quellen. (B) Gleicher Ansatz nach dem Ansäuern mit *o*-Phosphorsäure und der Cäsiumnitrat-Zugabe. (C) Fertiger und umgefüllter Ansatz vor der Weiterverarbeitung an der Sprühtrocknungsanlage.

#### 4.1.2 Sprühtrocknung – Anlage und Durchführung

Die Herstellung des unkalzinierten HPA-Katalysatorpräkursors erfolgte durch Sprühtrocknung der HPA-Präkursorlösung an einer selbstgebauten Anlage die hauptsächlich aus den Glasteilen einer kommerziellen Laborsprühtrocknungsanlage (*Büchi Mini Sprühtrockner B-290*) besteht.<sup>[98]</sup> Ein vereinfachtes Schema der Sprühtrocknungsanlage sowie ein Fließbild sind in **Abbildung 4-3** gezeigt. Die konstante Zudosierung der Lösung erfolgte über eine HPLC-Pumpe (*Latek P700*). Der Feed wird dabei zum oberen Teil der Anlage gepumpt, wo er durch 6 bar Druckluft fein zerstäubt und anschließend in den Heizmantel bzw. Sprühturm dosiert wird. Dieser wird durch 260 °C heiße Luft, die durch den Turbo-Heißluftfön generiert wird, auf 250 °C ( $T_{in}/TI-1$ ) erhitzt. Die hohen Temperaturen im Sprühturm sorgen dafür, dass das Wasser in den kleinen Flüssigkeitstropfen schlagartig verdampft und feine Katalysatorpartikel entstehen. Durch den Luftstrom wird das Pulver/Gas-Gemisch über gerichtete Strömung zum Abscheider gefördert, bei dem sich die Partikel im Zyklon vom Gasstrom abtrennen und im Auffanggefäß sammeln. Der Gasstrom wird zusätzlich zur Abtrennung von Feinstäuben über ein Glasfasermattenfilter geleitet und anschließend in die Abluft geleitet.



**Abbildung 4-3: (A)** Schematische Darstellung einer Sprühtrocknungsanlage.<sup>[98]</sup>

- ① Druckluft, ② Lösungszufuhr ( $\hat{=}$  Feed) mit Druckluft-Zerstäubung,
  - ③ Heißluftzufuhr, ④ Sprühturm, ⑤ Auffanggefäß, ⑥ Abscheide-Zyklon,
  - ⑦ Ausgangsfilter ( $\hat{=}$  Glasfasermattenfilter zur Feinstaubabtrennung)
- (B)** Fließbild der Sprühtrocknungsanlage.



Vor jeder Sprühtrocknung wird die gereinigte Anlage eingefahren. Hierzu wird zunächst der Heißluftfön angeschaltet und gewartet bis im Verbindungsstück zwischen Heizmantel und Abscheide-Zyklon eine Temperatur von 90 °C ( $T_{\text{out}}/TI-2$ ) erreicht wird. Anschließend wird die Druckluft zugeschaltet und destilliertes Wasser mit  $12 \text{ mL min}^{-1}$  zudosiert. Unter diesen Bedingungen wird die Anlage zwei Stunden stationär eingefahren, bevor die HPA-Präkursorlösung verarbeitet wird.

In **Abbildung 4-4** sind Aufnahmen der verwendeten Apparatur gezeigt. Wie auf dem rechten Bild deutlich zu erkennen ist, benetzen die feinen Partikel den Sprühturm auf dem Weg zum Abscheide-Zyklon, wodurch zusätzlich zum Feinstaubanteil unbestimmte Mengen an Katalysator verloren gehen. Diese werden zwecks der Reproduzierbarkeit nicht verwendet, sodass nur das Pulver aus dem Auffangbehälter des Zyklons verwendet wird. Aus diesem Grund gehen in der Regel ca. 40 - 50 % der theoretischen Ausbeute verloren.



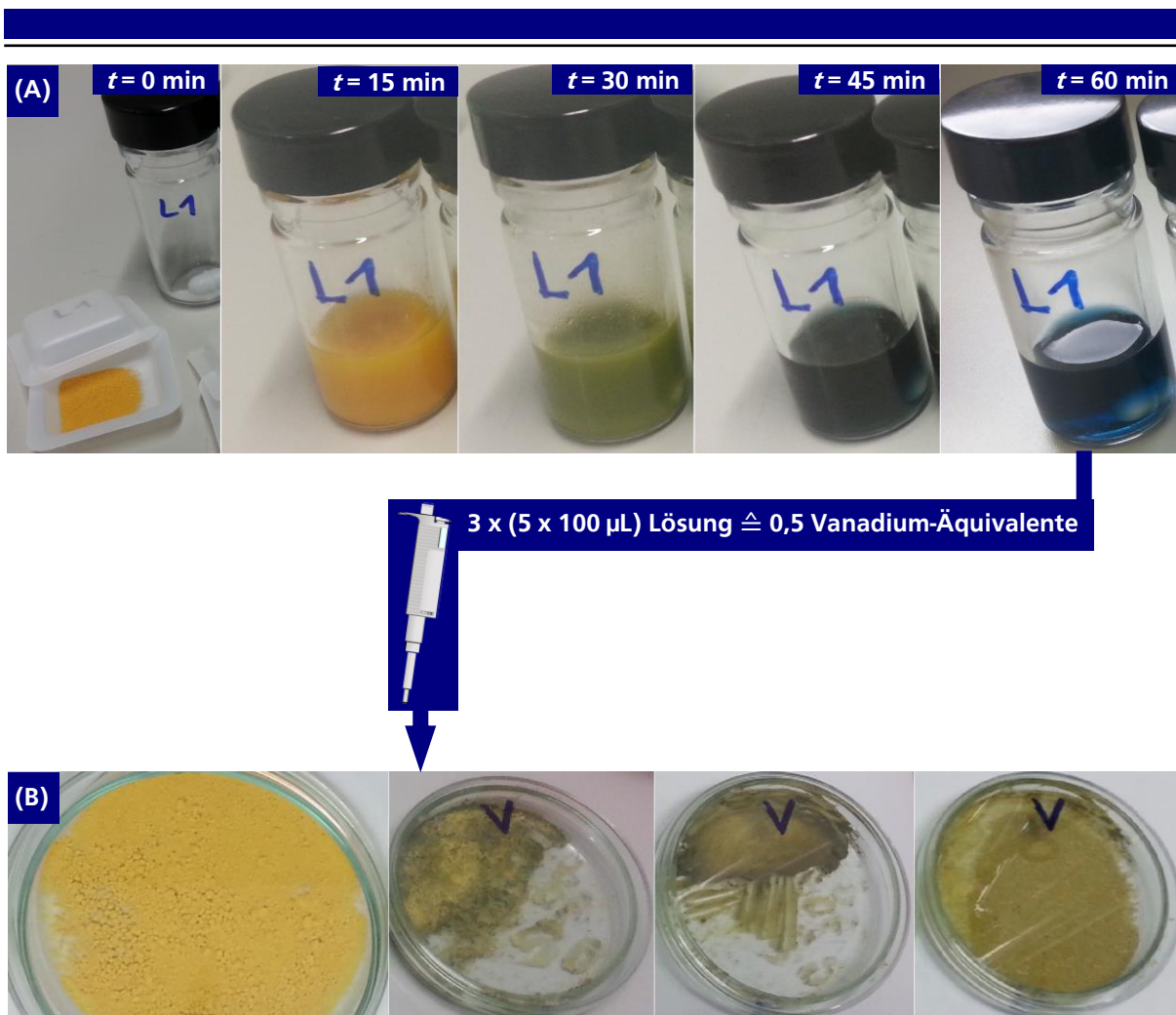
**Abbildung 4-4:** (A) Anlage während des Einfahrens mit Wasser vor der Versprühung der HPA-Präkursorlösung. (B) Sprühtrocknungsanlage während des Sprühtrocknungsprozesses. Im unteren rechten Rand des Bildes ist das aufgefangene HPA-Katalysatorpräkursorpulver zu sehen.



#### 4.1.3 HPA-Katalysatorpräkursor-Modifikation durch *incipient wetness impregnation*

Wie im **Kapitel 2** zuvor erwähnt, ist gemäß der Literatur die Oberflächen-Vanadylspezies ( $\text{VO}^{2+}$ ) in der HPA-katalysierten Partialoxidation von Methacrylsäure unter anderem ausschlaggebend für die guten Selektivitäten und Aktivitäten und spielt somit eine wichtige zentrale Rolle.<sup>[7, 11, 28, 31]</sup> Um diesen Einfluss näher zu untersuchen, wurden in dieser Arbeit die HPA-Katalysatorpräkursoren gezielt durch nasschemische Imprägnierungen (*engl. incipient wetness impregnation*) mit vanadylhaltigen Lösungen modifiziert, bevor die abschließende Kalzinierung erfolgte. Dieser Arbeitsschritt ist im Schema der **Abbildung 4-1** grau hinterlegt, da er eine optionale Modifikationsvariation der Routine-Katalysatorherstellung repräsentiert, über welche jedoch eine Reihe weitere Parameter in die Katalysatorsynthese eingebracht werden können. Letzteres wurde im Rahmen dieser Arbeit intensiv untersucht, sodass verschiedene Imprägniermedien und die Beladungsmenge an zusätzlich eingebrachter Vanadylspezies variiert wurden. In diesem Abschnitt soll die angewandte Imprägniermethode im Allgemeinen vorgestellt werden. Die experimentellen Details zu den HPA-Katalysatormodifikationen sind dem Anhang (siehe Anhang **Tabelle 8-11**) zu entnehmen.

Zunächst werden die vanadylhaltigen Imprägnierlösungen hergestellt, indem die benötigte Menge an Vanadylpräkursor (Vanadylsulfat oder Vanadiumpentoxid) in 10 mL des gewählten Imprägniermediums (dest. Wasser, Methanol oder 0,4 M Oxalsäure) in einem verschlossenen Schraubdeckelglas mit Magnetrührfisch für eine Stunde unter Rühren aufgelöst werden. Hierbei entstehen blaue bis dunkelgrünen Lösungen. Anschließend werden 1,5 g des zu modifizierenden HPA-Katalysatorpräkursors in einer Petrischale eingewogen und die vanadylhaltige Imprägnierlösung mit Hilfe einer Pipette (*Eppendorf*) in drei Portionen je  $5 \times 100 \mu\text{L}$  gleichmäßig aufgetragen. Zwischen den einzelnen Portionen wird die Petrischale für mehrere Stunden im Trockenschrank bei  $50^\circ\text{C}$  gelagert, damit das Imprägniermedium aus den Katalysatorporen verdunsten kann. Nach dieser Zwischentrocknung wird der Feststoff stets mit einem Spatel durchmischt, bevor die Auftragung der nächsten Portion an Imprägnierlösung je  $5 \times 100 \mu\text{L}$  erfolgt (siehe **Abbildung 4-5**). Nachdem alle Portionen aufgebracht sind, wird der vanadylimprägnierte HPA-Katalysatorpräkursor analog zur Routine-Katalysatorherstellung unter Luftsauerstoff kalziniert. Die Menge des Vanadylpräkursors ergibt sich dabei aus der Zielstöchiometrie des Katalysators. Das gewünschte und einzustellende V/Mo-Verhältnis soll in der Regel  $1,5 : 11$  entsprechen bzw.  $0,5 : 1$  ( $V_{\text{IMP}} : V_{\text{HPA}}$ ). Somit werden bezogen auf die Ausgangsstöchiometrie  $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$  in der Regel zusätzliche 0,5 Vanadium-Äquivalente durch die Vanadylimprägnierung eingebracht.



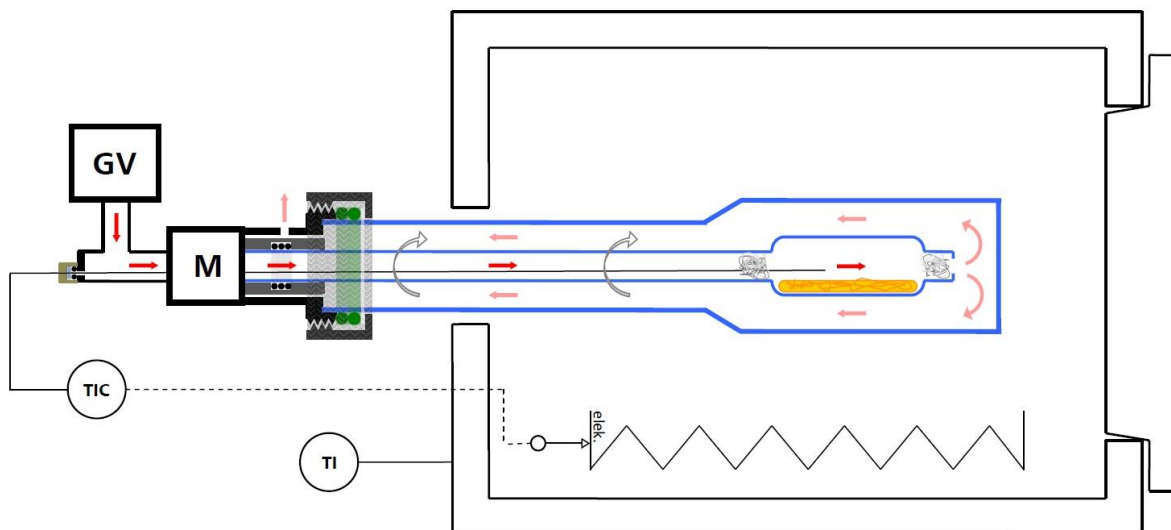
**Abbildung 4-5:** (A) (v.l.n.r.) Beispielhafte Herstellung einer vanadylhaltigen Imprägnierlösung, ausgehend von Vanadiumpentoxid und 0,4 M Oxalsäure (VPO/OS-Route). Nach Ende der einstündigen Rührzeit (Fotodokumentation in 15-Minuten-Intervallen) wird aus der initial gelben Suspension eine homogene klare blaue Lösung.

(B) (v.l.n.r.) Beispielhafte Imprägnierung eines Standard-Katalysatorpräkursors vor Kalzinierung.

- Sprühgetrockneter, unkalzinierter gelber HPA-Katalysatorpräkursor vor der Imprägnierung
- HPA-Katalysatorpräkursor nach 5 x 100  $\mu\text{L}$  Imprägnierung und Zwischentrocknung bei 50  $^{\circ}\text{C}$
- HPA-Katalysatorpräkursor nach Aufbringung von insgesamt 15 x 100  $\mu\text{L}$  jedoch ungetrocknet
- vollständig imprägnierter, getrockneter und homogenisierter HPA-Katalysator vor Kalzinierung.

#### 4.1.4 Kalzinierung – Anlage und Durchführung

Die Kalzinierung der HPA-Katalysatorpräkursor wurde in einem umgebauten Muffelofen (*Heraeus*) mit einer speziell konstruierten Drehrohr-Quarzglasapparatur mit Motor und Gasversorgung durchgeführt, die in **Abbildung 4-6** schematisch dargestellt ist.

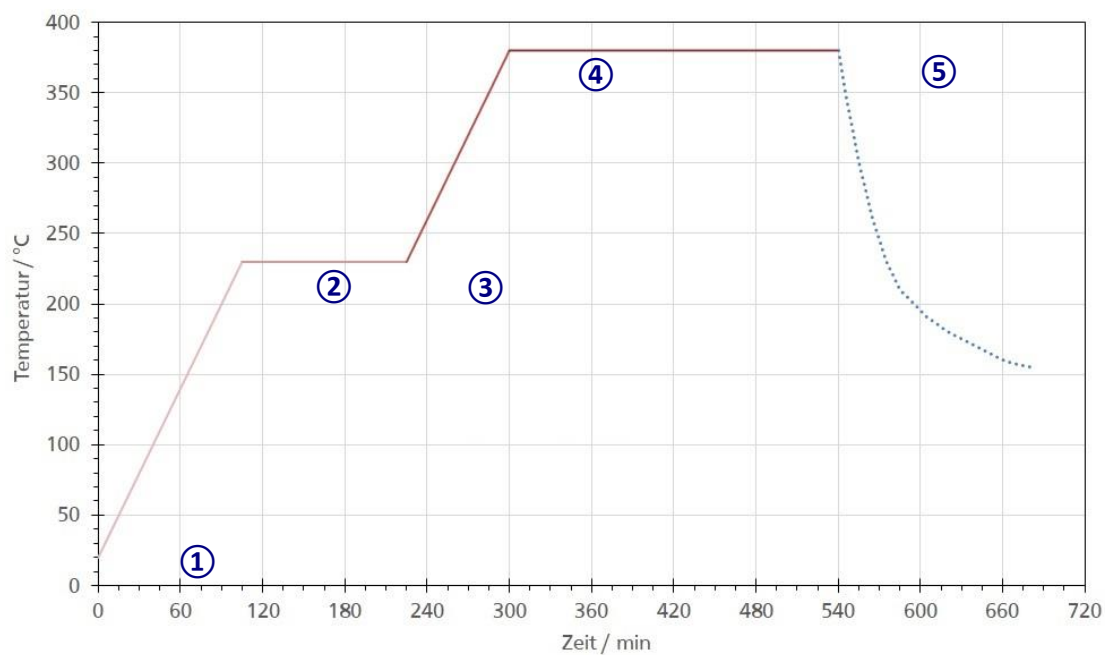


**Abbildung 4-6:** Schematische, vereinfachte Darstellung der verwendeten Kalzinierapparatur bestehend aus Gasversorgung (GV), Motor (M), Quarzglasrohren (blau) und dem temperaturgesteuerten Muffelofen. Die roten Pfeile deuten die Richtung des Gasflusses an und das Katalysatorpulver ist in Gelb dargestellt.

Dazu werden ca. 1,5 g HPA-Katalysatorpräkursorpulver in das innere Kalzinierrohr gefüllt und die Ausgänge der Kammer durch zwei Quarzwolffropfen versperrt. Das innere rotierende Kalzinierrohr wird in die Aufnahme des Drehmotors gasdicht eingespannt (kleine schwarze O-Ringe) und anschließend das Thermoelement eingeführt mit dem der Temperaturregler (*Eurotherm*) den Muffelofen regelt. Abschließend wird das äußere statische Überrohr über das innere Kalzinierrohr gesteckt und durch den Metallschraubring gasdicht angeschraubt (große grüne O-Ringe). Der Motor dreht das innere Kalzinierrohr mit ca.  $2 \text{ U min}^{-1}$ , wodurch das Pulver umgewälzt und vom Kalziniergas gleichmäßig umspült wird. Mittels Gasversorgung kann Druckluft über Schwebekörper-Durchflussmesser zudosiert werden. Hierfür wird an der Gasversorgung ein Druckluftvolumenstrom von  $10 \text{ mL min}^{-1}$  eingestellt und die Glasapparatur vor Inbetriebnahme des Ofens, unter Verwendung eines mit Silikonöl gefüllten Blasen Zählers, auf Dichtigkeit überprüft.

Für die Kalzinierung wurde das aufgeführte Temperaturprogramm (siehe **Abbildung 4-7**) verwendet:

- ① Aufheizen von RT auf 230 °C mit einer Heizrate von 2 K min<sup>-1</sup>
- ② 230 °C für zwei Stunden halten
- ③ Aufheizen von 230 °C auf 380 °C mit einer Heizrate von 2 K min<sup>-1</sup>
- ④ 380 °C für vier Stunden halten
- ⑤ freies Abkühlen auf RT



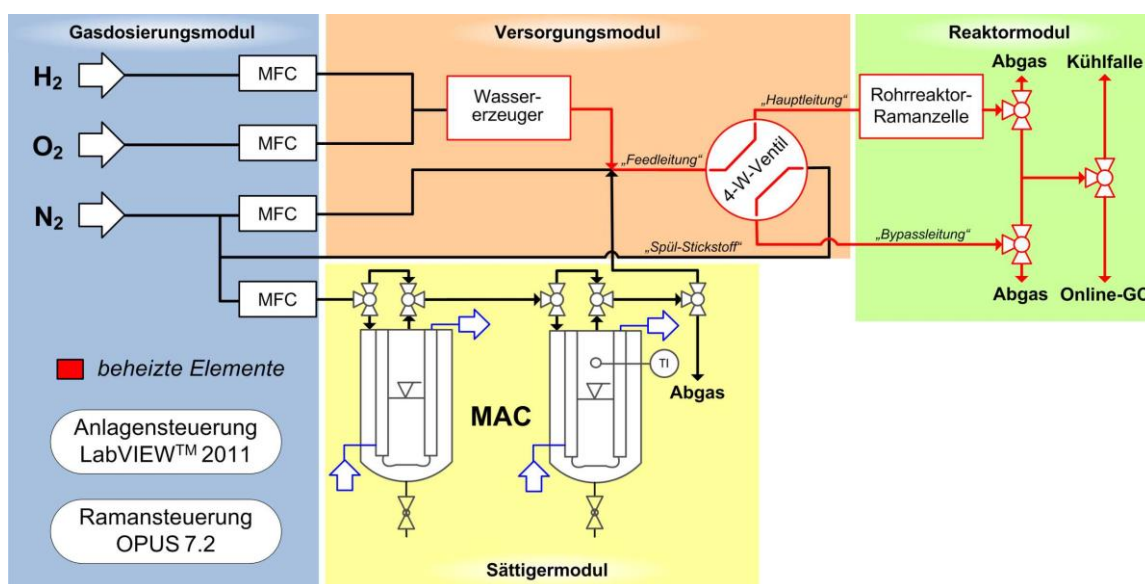
**Abbildung 4-7:** Temperaturprogramm während der Kalzinierung unter Luftsauerstoff ( $\dot{V}_{\text{Luft}} = 10 \text{ mL min}^{-1}$ ).

## 4.2 Versuchsapparatur

Für die Untersuchung der eigens hergestellten HPA-Katalysatoren wurde im Rahmen dieser Arbeit eine modulare Kinetikapparatur mit Quarzglasrohrreaktor aufgebaut. Für die spektroskopische *In-situ*-Charakterisierung der Katalysatoren kam ein Raman-Mikroskop (Bruker, Senterra) zum Einsatz. Die Bestimmung der HPA-Katalysatorperformance über die Kenngrößen Umsatz ( $U$ ), Selektivität ( $S$ ) und Ausbeute ( $A$ ) erfolgte unter Verwendung eines kalibrierten *Online*-Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor (FID). Durch die Kopplung von Raman-Mikroskop und *Online*-GC besteht die Möglichkeit *Operando*-Analysen durchzuführen. Nachfolgend sollen der modulare Aufbau der Versuchsapparatur, insbesondere das Raman-Mikroskop mit der eigens entwickelte *In-situ*-Raman-Messzelle vorgestellt werden.

### 4.2.1 Rohrreaktor-Kinetikapparatur mit *In-situ*-Raman-Messzelle und *Online*-GC

Die Versuchsapparatur besteht aus vier modular aufgebauten Bausteinen: einem Gasdosierungsmodul, einem Sättigermodul zur gasförmigen Dosierung von organischen Komponenten (Methacrolein), einem Versorgungsmodul (Wassererzeugung aus Wasserstoff und Sauerstoff, 4-Wege-Ventil) und dem Reaktormodul (Rohrreaktor und *In-situ*-Raman-Messzelle). Ein vereinfachtes Fließbild der Versuchsapparatur ist in **Abbildung 4-8**, sowie die gesamte aufgebaute Apparatur in **Abbildung 4-9** dargestellt.



**Abbildung 4-8:** Vereinfachtes Fließbild der verwendeten Versuchsapparatur.

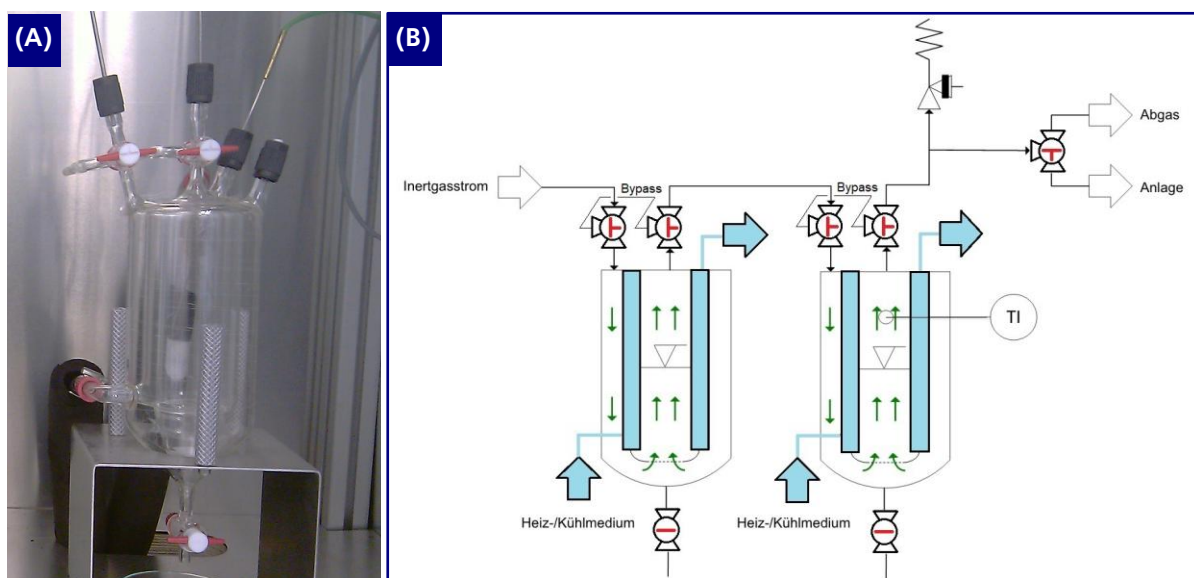




**Abbildung 4-9:** (A) Modular aufgebaute Apparatur mit ihren vier Bausteinen (gespiegelte Darstellung).  
(B) Innenansicht des Reaktormoduls – konfokales Raman-Mikroskop mit *in-situ*-Raman-Messzelle.

Das Gasdosierungsmodul versorgt die Versuchsanlage über *Massflowcontroller* (Bronkhorst, *EL-Flow*) mit den Gasen Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff (siehe Anhang **Tabelle 8-1**). Die Ansteuerung der MFC erfolgt computergesteuert über eine BUS-Box, die mit der Versuchsanlage verbunden ist. Die MFC-Gasdosierungen, die PID-geregelten elektrischen Rohrbegleitheizungen sowie Heizpatronen und Stellungen der Magnetventile werden über die Software *Twincat v.2.10.0* und *Labview 2011* angesteuert, geschrieben und überwacht.

Die Dosierung des Eduktes Methacrolein erfolgt über das Sättigermodul. Im Glassättiger lagert das flüssige Methacrolein (über Molekularsieb wasserfrei getrocknet und Phenothiazin-stabilisiert) über einer Glasfritte, die von unten mit Stickstoff aus dem Gasversorgungsmodul durchspült wird (siehe **Abbildung 4-10**). Die Sättigung erfolgt unter Vorgabe eines bestimmten Inter gasstromes zweistufig bei einer bestimmten Temperatur im zweiten Sättiger (siehe Anhang **Tabelle 8-2**). Der erste Sättiger dient lediglich zur Übersättigung des Inertgasstroms mit Methacrolein. Der beladene Gasstrom aus dem Sättigermodul wird mit dem Inertgasstrom aus dem Gasdosierungsmodul in der Hauptleitung vereinigt und in das Versorgungsmodul weitergeleitet. Innerhalb des Versorgungsmoduls sind alle Leitungen und Armaturen über eine elektrische Rohrbegleitheizung auf 170 °C temperiert (siehe Anhang **Tabelle 8-2**).



**Abbildung 4-10:** (A) Foto eines Glassättigers im Sättigermodul (Kugelhahnstellung  $\triangleq$  passiv bzw. Bypass).  
(B) Schematische Darstellung eines Sättigerpaares (Kugelhahnstellung  $\triangleq$  aktiv bzw. Dosierung)

Weiterhin kann an das Versorgungsmodul ein externes Sättigerpaar zur Dosierung weiterer flüssiger Komponenten (z. B. Methacrylsäure und Essigsäure zu Kalibrierungszwecken) angeschlossen werden. Die Gase Wasserstoff und Sauerstoff werden zur Wasserzeugung benötigt. Diese werden über einen Rohrreaktor geleitet, in dem sich ein auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  getragener Platinkatalysator befindet, um bei  $280\text{ }^\circ\text{C}$  quantitativ über die Knallgasreaktion zu Wasser abzureagieren, dass anschließend in die beheizte Hauptleitung abgeführt wird.

Über ein druckluftgesteuertes 4-Wege-Ventil kann der beladene Gasstrom der Hauptleitung über die Bypass-Leitung (zur Bestimmung der Ausgangszusammensetzung) oder über die beheizbare Raman-Messzelle im Reaktormodul geleitet werden. Für die wiederkehrenden Kalibrierungen wird der Gasstrom über den Dreiwegeventil auf die Kühlfalle geleitet. In dieser wird über Totalkondensation und Auswiegen der vorherrschende Volumenanteil von MAC/MAS bestimmt und der zugehörigen Peakfläche im GC zugeordnet (Dreifachbestimmung bei vier unterschiedlichen Volumenströmen je Komponente, siehe Anhang **Tabelle 8-7**). Im Messbetrieb wird der Gasstrom aus dem Reaktormodul in ein *Online*-Gaschromatographen mit FID geleitet. Der Aufbau und die genaue Funktionsweise des *Online*-GC (*Dani, Monocolumn*) kann der angegebenen Literatur entnommen werden.<sup>[99]</sup> Für die Auftrennung des Gasstromes wird eine Kapillarsäule (*CS-Chromatographie*, siehe Anhang **Tabelle 8-5**) verwendet. Die Injektion der Probe erfolgt bei einer Ofen-Temperatur von  $70\text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Minute Einfahrzeit. Anschließend wird die Säule mit einer Heizrate von  $10\text{ K min}^{-1}$  auf  $190\text{ }^\circ\text{C}$  aufgeheizt und die Temperatur für fünf Minuten gehalten. Nach insgesamt 18 Minuten Durchlaufzeit folgt anschließend die Abkühlung der Säule auf  $70\text{ }^\circ\text{C}$  (siehe Anhang **Tabelle 8-6**).

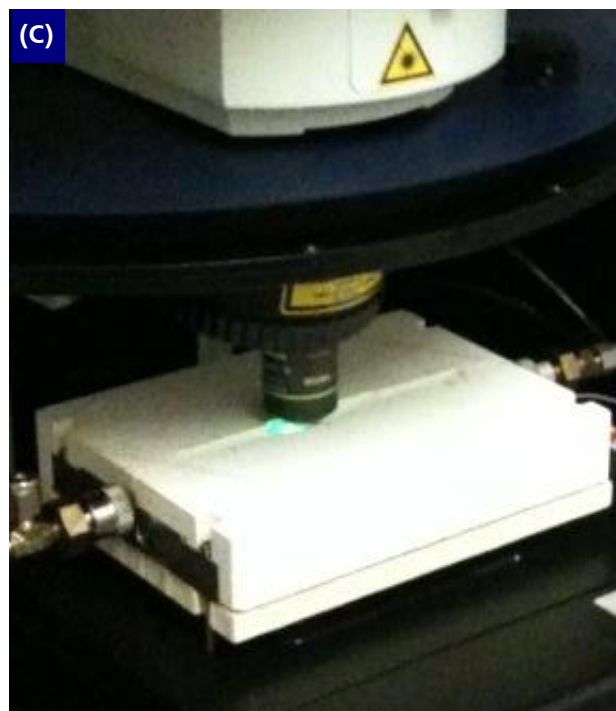
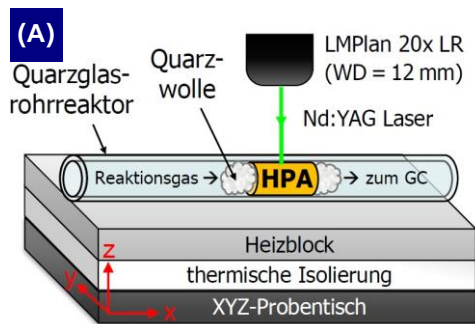
---

#### 4.2.2 *In-situ*-Raman-Messzelle und konfokales Raman-Mikroskop

Im Inneren des Reaktormoduls befindet sich das Herzstück der Anlage, das konfokale Raman-Mikroskop mit CCD-Detektor (*Bruker, Senterra*). Für die spektroskopischen *In-situ*-Untersuchungen der HPA-Katalysatoren wurde eine eigens konzipierte Raman-Messzelle entworfen. Das Raman-Mikroskop verfügt prinzipiell über drei Laserquellen, wobei im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich der kurzwellige 532 nm Laser eingesetzt wurde, da dieser die beste Raman-Signalausbeute vorwies. Über den Spektrographen können entsprechend der jeweiligen Laserwellenlänge verschiedene Gitter zur spektralen Analyse verwendet werden. Weiterhin stehen am Mikroskop verschiedene Blenden, Leistungsfilter und Objektive zur Auswahl. Die Messparameter des Raman-Mikroskops, die Steuerung des XYZ-Probentischs und die Datenerfassung erfolgt über die Software *OPUS 7.2.139.1294* der Firma *Bruker*. Das komplette Reaktormodul - samt Raman-Mikroskop - ist aus Laserschutztechnischen Gründen eingehaust (gekapselte Bauweise bei Laser der Klasse 3B). Die technischen Daten des Geräts sind im Anhang in **Tabelle 8-4** aufgelistet.

Die *In-situ*-Messzelle besteht aus einem Metallblock der über PID-geregelte Heizpatronen beheizt wird und über eine wärmeisolierende Glasfaserplatte auf dem geräteeigenen motorisierten XYZ-Probentisch angebracht ist (siehe **Abbildung 4-11**). Über zwei Bleche wird der mit Katalysator beladene Quarzglasrohrreaktor ( $d_{\text{außen}} = 6,0 \text{ mm}$ ;  $d_{\text{Wandstärke}} = 1,0 \text{ mm}$ ) in der zylindrischen Nut ortsveränderlich fixiert. Für die Temperaturregelung wird ein Thermoelement mit Einführspitze, welches sich in der Katalysatorschüttung befindet und mit einem PID-Regler verbunden ist, verwendet. Die Steuerung der Reaktorheizung erfolgt wie auch für die restliche Versuchsanlage über *Labview 2011*. Die Gasversorgung des Reaktors erfolgt über das Versorgungsmodul. Sämtliche Gasleitungen im Inneren des Raman-Moduls sind ebenfalls elektrisch begleitbeheizt. Im Messbetrieb wird das Raman-Mikroskop durch zwei keramische *Gossleral®-750-HT*-Platten von der entstehenden Wärme vom Reaktorblock abgeschirmt. Das Objektiv wird vor Abwärme durch ein seitlich angeordnetes Gebläse geschützt. Zusätzlich wird die aufgeheizte Luft im Inneren des eingekapselten Moduls durch zwei leistungsstarke Lüfter abgesaugt, während durch einen weiteren Lüfter auf Raumtemperatur klimatisierte Frischluft zugeführt wird. Durch diese Maßnahmen kann trotz der Einhausung der Messbetrieb bei laufender elektrischer Rohrbegleitheizung und Reaktionstemperaturen von bis zu 400 °C problemlos über mehrere Stunden aufrecht gehalten werden.

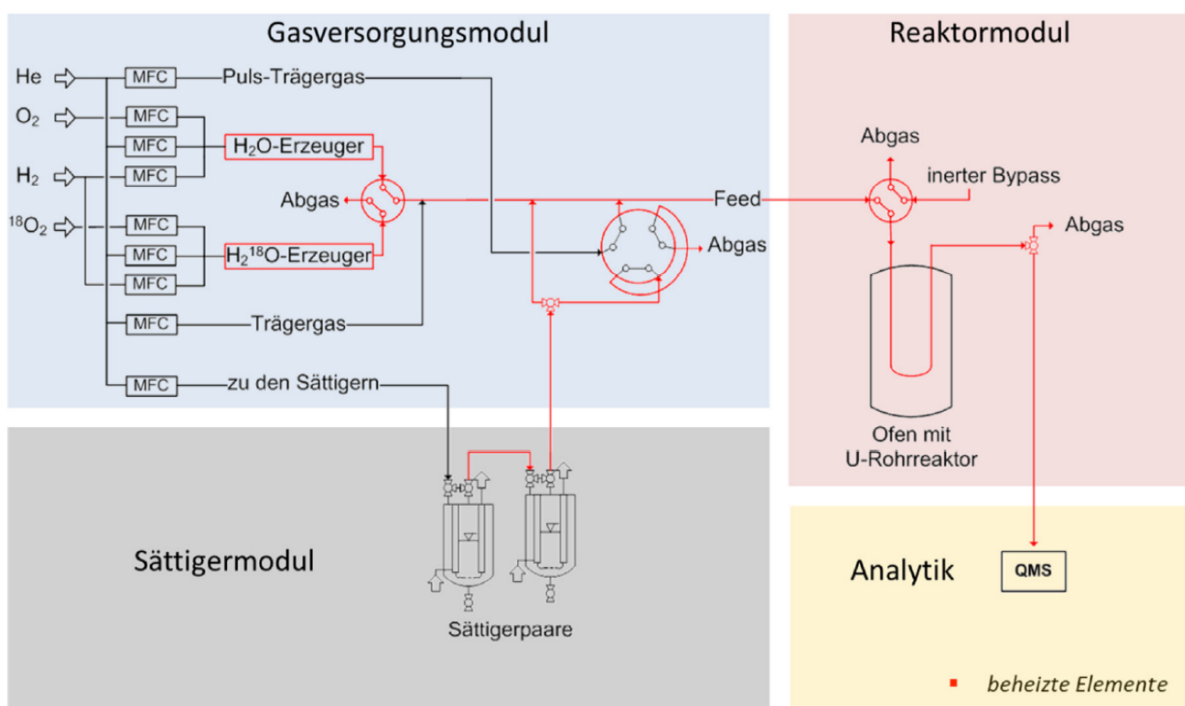




**Abbildung 4-11:** (A) Schema der *In-situ*-Raman-Messzelle.  
 (B) Reaktorblock mit fixiertem Quarzglasrohrreaktor mit Katalysator und Quarzwolppropfen.  
 (C) Mit keramischer Verkleidung abgedeckte *In-situ*-Raman-Messzelle im Messbetrieb.

### 4.2.3 TP-Reaktionsapparatur zur Abschätzung der Langzeitstabilität

Im Folgenden soll kurz die im Arbeitskreis von Prof. Dr. Vogel etablierte Kinetikapparatur, speziell zur Durchführung sogenannter TRM (*transient response methods*, hier TP-Reaktionen), vorgestellt werden, mit welcher die zyklischen Stresstests zur Abschätzung der Langzeitstabilität der hier hergestellten HPA-Katalysatoren gemessen wurden. Eine detaillierte Beschreibung der Versuchsanlage, nachfolgend TP-Reaktionsapparatur genannt, kann der Dissertation von HEID entnommen werden.<sup>[100]</sup> Hinsichtlich der Langzeitstabilität wurde eine modular aufgebaute Versuchsanlage mit Gasversorgungs-, Sättiger- und Reaktormodul sowie *Online*-Prozess-Massenspektrometer verwendet. Der Aufbau ist in **Abbildung 4-12** schematisch dargestellt. In Analogie zu der für diese Arbeit aufgebauten Kinetikapparatur mit *In-situ*-Raman-Messzelle und *Online*-GC werden die Gase über *Massflowcontroller* dosiert, die Methacrolein-Dosierung über temperierbare Sättigerpaare eingestellt und ein Quarzglasrohrreaktor (U-förmig,  $d_{\text{außen}} = 6,0 \text{ mm}$ ;  $d_{\text{Wandstärke}} = 1,0 \text{ mm}$ ) verwendet. Der Gesamtvolumenstrom betrug stets  $20 \text{ NmL min}^{-1}$ . Der den Reaktor verlassende Gasstrom wird mit einer hohen Sampling-Rate - ca. alle sechs Sekunden - über ein Quadrupol-Massenspektrometer (*InProcess Instruments, GAM 400*) online analysiert und die Messdaten mit der Software *QuadStar32-bit®* im MCD-Modus erfasst. Über zuvor erfolgte Einzelkomponentendosierungen wird eine kalibrierte Messmatrix erstellt, bei der die Messsignalthöhen definierten  $m/z$ -Verhältnissen zugeordnet werden.



**Abbildung 4-12:** Vereinfachtes Schema der Versuchsanlage zur Abschätzung der Langzeitstabilität.<sup>[100]</sup>

---

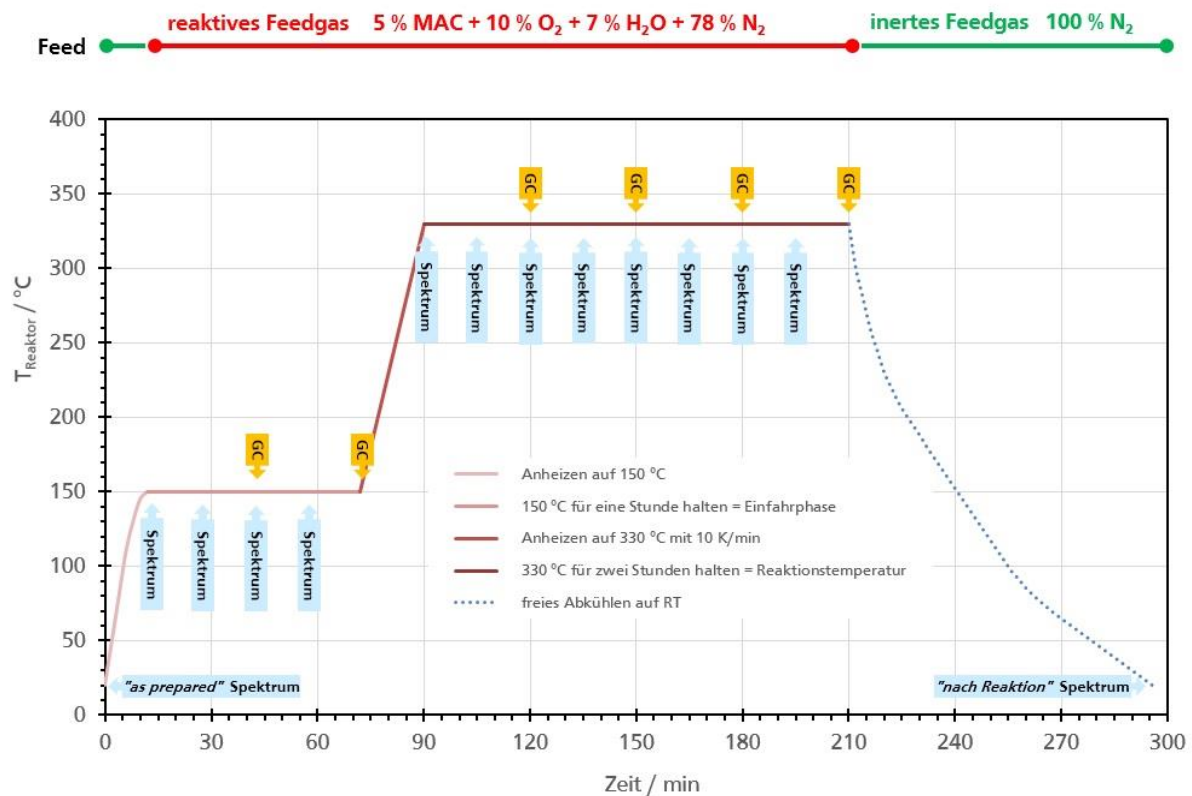
## 4.3 Versuchsdurchführung

In diesem Abschnitt soll die praktische Versuchsdurchführung beschrieben werden, mit der die im nachfolgenden **Kapitel 5** beschriebenen Ergebnisse erarbeitet wurden. Der allgemeine Messbetrieb, das Standard-Experiment sowie alle weiteren davon abgeleiteten Experiment-Variationen sollen hierzu näher erläutert werden.

### 4.3.1 Allgemeines Messprozedere an der Rohrreaktor-Kinetikapparatur

Nachfolgend werden stichpunktartig das Messprozedere und die Abläufe aufgeführt:

- Einwaage von 100 mg des zu untersuchenden kalzinierten HPA-Katalysators in einem Quarzglasrohrreaktor und Fixierung der Schüttung zwischen zwei Quarzwollpfropfen.
- Thermoelement von der Gaseingangsseite einführen und den Rohrreaktor durch über O-Ringe abgedichtete *Swagelok*-Verschraubungen an die Gasleitungen anschließen.
- Rohrbegleitheizbänder auf 170 °C sowie den Wassererzeuger auf 280 °C aufheizen und über die MFC ein Gesamtvolumenstrom von 20 NmL min<sup>-1</sup> an Stickstoff einstellen.
- Nach einer 15-minütigen Einfahrzeit wird der Stickstoff-Volumenstrom über den Rohrreaktor geleitet und abgasseitig unter Verwendung eines Blasenjäblers zur Überprüfung des freien Gasflusses und der Dichtheitsprüfung plausibilisiert.
- Rohrreaktor auf den Reaktorblock befestigen und danach Reaktionsgas mit einem Gesamtvolumenstrom von 20 NmL min<sup>-1</sup> einstellen (siehe Anhang **Tabelle 8-3**). Das Feedgas besteht aus 5 % (L L<sup>-1</sup>) Methacrolein, 10 % (L L<sup>-1</sup>) Sauerstoff, 7 % (L L<sup>-1</sup>) Wasser und 78 % (L L<sup>-1</sup>) Stickstoff.
- Die Anlage wird für eine Stunde stationär eingefahren, wobei das Feedgas zunächst über das 4-Wege-Ventil und die Bypassleitung am Reaktor vorbeigeleitet wird. Dabei wird die Zusammensetzung des Feedgases nach Ablauf einer 30-minütigen Einfahrphase mittels *Online*-GC alle 30 Minuten plausibilisiert und überwacht.
- Der Rohrreaktor im Reaktormodul wird auf 150 °C erwärmt und das Feedgas über den Rohrreaktor geleitet. Für die Bestimmung der Eingangskonzentrationen wird das Feedgas nach einer Einfahrphase von 30 und 60 Minuten mittels *Online*-GC analysiert.
- Die *In-situ*-Raman-Messzelle wird unter Feedgas mit einer Heizrate von 10 K min<sup>-1</sup> erwärmt und nach Erreichen von 330 °C wird das Produktgas nach einer 30-minütigen Einfahrphase alle 30 Minuten mittels *Online*-GC analysiert (siehe **Abbildung 4-13**).
- Nach zwei Stunden Dauer wurde das Reaktionsgas auf die Bypassleitung umgeschaltet und der Rohrreaktor unter Stickstoff abgekühlt und abgefahren.

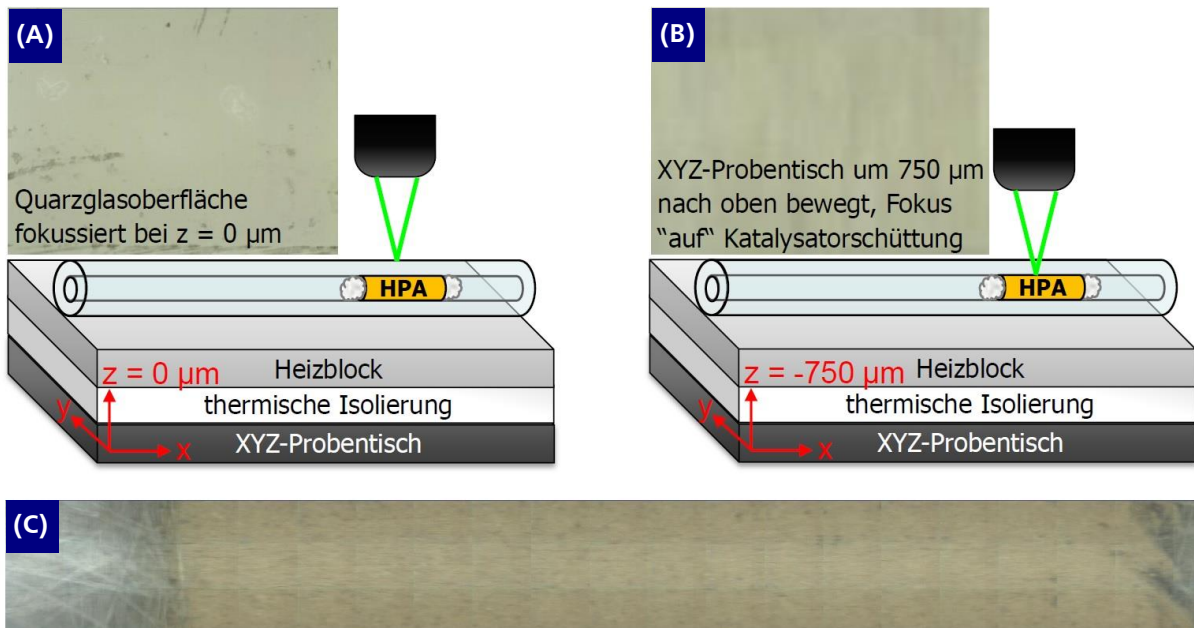


**Abbildung 4-13:** Übersicht über ein Standard-Experiment in Hinblick auf das angefahrte Temperaturprofil, die Feedgas-Zusammensetzung über die HPA-Katalysatorschüttung im Quarzglasrohreaktor sowie die Raman-Spektren-Aufzeichnung und die *Online*-GC-Analysen-Zeitpunkt.

### 4.3.2 Begleitende *In-situ*-Raman-Analytik

Nach dem Einbau des Quarzglasrohrreaktors (siehe **Kapitel 4.3.1**) erfolgt parallel die nachfolgend beschriebene Raman-Mikroskop-Routine während des Standard-Experiments:

- Die Optik des konfokalen Mikroskops wird mittig entlang der HPA-Katalysatorschüttung und im Lot auf eine fokussierbare Stelle der Quarzglasrohroberfläche ausgerichtet.
- Der motorisierte XYZ-Probentisch wird um  $750\text{ }\mu\text{m}$  nach oben gefahren, wodurch die gewünschte Messposition erreicht wird und die Katalysatorschüttung nachfolgend um den Messpunkt herum kartiert werden kann (siehe **Abbildung 4-14**). Bei den nachfolgenden Temperaturänderungen (auf  $150$  und  $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) muss vor der Aufzeichnung von weiteren Raman-Spektren eine erneute Fokussierung aufgrund der unterschiedlichen Längenausdehnungen des Reaktorblocks vorgenommen werden.
- Ein Raman-Spektrum wird bei RT in Stickstoffatmosphäre aufgezeichnet. Dieses dient zur *In-situ*-Charakterisierung vor Reaktionsbeginn im Zustand „as prepared“.
- Mit der Dosierung des Feedgases über den Rohrreaktor werden bei  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  Raman-Spektren des zu untersuchenden Katalysators in einem 15-Minuten-Takt aufgezeichnet.
- Nach Erreichen der Zieltemperatur von  $330\text{ }^{\circ}\text{C}$  folgt erneut die Raman-Spektren-Aufzeichnung im 15-minütigen Rhythmus (siehe **Abbildung 4-13**).
- Nach Beenden der Reaktionsphase und Abkühlen des Reaktors wird ein Spektrum des Katalysators im Zustand „nach Reaktion“ in Stickstoffatmosphäre aufgezeichnet.



**Abbildung 4-14:** (A) Fokussierung auf Quarzglasoberfläche (Nullpunkt für Z-Ebene  $\triangleq$  Höhenachse). (B) Erreichen der gewünschten Messposition von  $-750\text{ }\mu\text{m}$  (Messtiefe referenziert auf Oberfläche) zur Aufzeichnung von Raman-Spektren innerhalb der HPA-Katalysatorschüttung. (C) Kartierung einer exemplarischen 100 mg HPA-Katalysatorschüttung (3x20 Einzelbilder).

### 4.3.3 Zusammenfassung des Standard-Experiments

Der Übersicht halber sind in der **Tabelle 4-1** die wesentlichen Eckdaten, Parameter und Analysedaten des Standard-Experiments nochmal in Kürze zusammengefasst (siehe **Tabelle 8-3**, **Tabelle 8-4** und **Abbildung 4-13**).

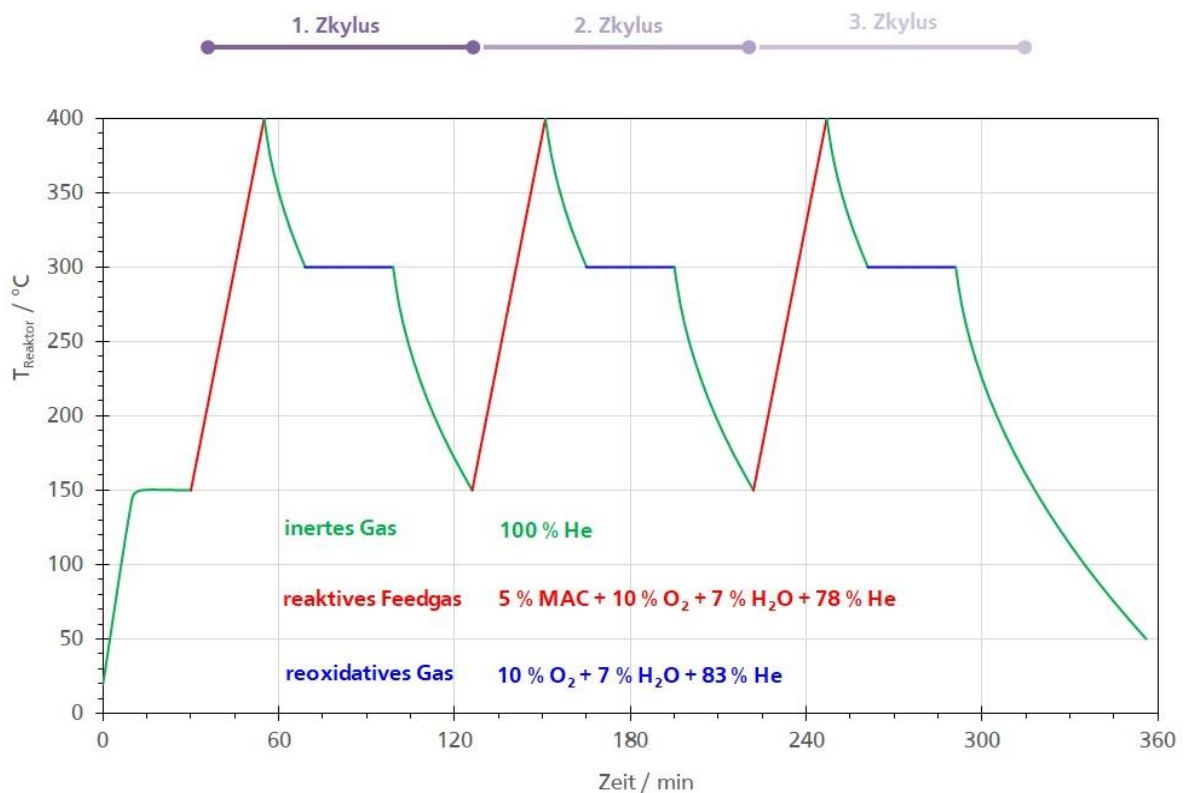
**Tabelle 4-1:** Tabellarische Zusammenfassung eines Standard-Experiments.

<b>Katalysatoreinwaage</b>	100 mg in Quarzglasrohrreaktor, fixiert mit Quarzwolppfropfen
<b>Temperaturprofil</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• von RT nach 150 °C, für 1 h halten (Einfahrphase)</li> <li>• von 150 °C mit 10 K min<sup>-1</sup> auf 330 °C, für 2 h halten (Reaktionsphase)</li> <li>• abschließend freies Abkühlen auf RT</li> </ul>
<b>Standard-Feedgas</b>	5 % (L L <sup>-1</sup> ) MAC; 10 % (L L <sup>-1</sup> ) O <sub>2</sub> ; 7 % (L L <sup>-1</sup> ) H <sub>2</sub> O; 78 % (L L <sup>-1</sup> ) N <sub>2</sub> bei einem Gesamtvolumenstrom von 20 NmL min <sup>-1</sup>
<b>Online-GC-Analysen</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 2x via Bypass-Leitung zur Verifizierung der korrekten Sättigerfunktion nach 30 und 60 min Einfahrzeit</li> <li>• 2x via Reaktor bei 150 °C zur Bestimmung der Feedgas Eingangszusammensetzung nach 30 und 60 min Einfahrphase</li> <li>• 4x via Reaktor bei 330 °C zur Bestimmung der Katalysatorperformance nach 30,60,90 und 120 min Reaktionsphase</li> </ul>
<b>Raman-Spektren-Aufzeichnung</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• „as prepared“-Spektrum bei RT in inerter Stickstoffatmosphäre</li> <li>• 4x bei 150 °C mit Feedgas nach 15, 30, 45 und 60 min der Einfahrphase</li> <li>• 8x bei 330 °C mit Feedgas nach 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 und 120 min der Reaktionsphase</li> <li>• „nach Reaktion“-Spektrum bei RT in inerter Stickstoffatmosphäre</li> </ul>
<b>Raman-Mikroskop-Einstellungen</b>	532 nm; 0,5 mW; 400 Linien mm <sup>-1</sup> ; Long Range WD = 12 mm Objektiv; 50 x 1000 µm Spalt; 60 Co-Additionen je 10 Sekunden Integrationszeit

Die Katalysatorperformancewerte werden im Standard-Experiment stets anhand der letzten GC-Analyse nach zwei Stunden stationären Betrieb bei einer Reaktionstemperatur von 330 °C errechnet (siehe **Kapitel 4.4.1**). Davon abweichende Bedingungen (Temperatur ≠ 330 °C, kürzere Reaktionsdauer, geänderte Feedgas-Zusammensetzung, andere Katalysator-Einwaagen, etc.) sind jeweils gesondert vorgehoben.

#### 4.3.4 Stresstest zur Abschätzung der Langzeitstabilität

Mittels der in **Kapitel 4.2.3** beschriebenen TP-Reaktionsapparatur können instationäre temperaturprogrammierte Messzyklen mit unterschiedlichen Feedgas-Zusammensetzungen durchgeführt werden. Hierdurch können die verschiedenen Reaktionsbedingungen, die ein Oxidationskatalysator durchlaufen kann, abgebildet werden und gleichzeitig erste Erfahrungen über Performance sowie Konzentrationsprofile von Wunsch- und Nebenprodukten untersucht werden. Indem mehrfach hintereinander Aufheiz- und Abkühlphasen unter inerten, reaktiven und reoxidierenden Feedgas-Zusammensetzungen absolviert werden kann der Katalysator „gestresst“ werden. Durch diesen definiert ablaufenden Stresstest können weiterhin Erkenntnisse über die Stabilität eines Katalysatorsystems gewonnen werden und Katalysatoren untereinander verglichen werden. Der Gesamtvolumenstrom betrug stets  $20 \text{ NmL min}^{-1}$ . Das Temperaturprofil und die jeweilig vorherrschenden Feedgas-Zusammensetzungen sind nachfolgend in **Abbildung 4-15** skizziert.



**Abbildung 4-15:** Übersicht des angefahrenen Temperaturprofils und der Feedgas-Zusammensetzung über die HPA-Katalysatorschüttung im Quarzglasrohreaktor beim sogenannten Stresstest mit drei Messzyklen in der TP-Reaktionsapparatur.



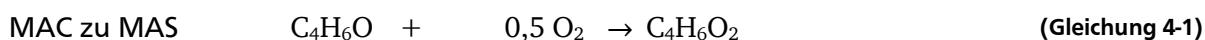
## 4.4 Grundlagen der Auswertung

Dieser Abschnitt erläutert die getroffenen Annahmen und Randbedingungen bei der Datenerfassung und führt die verwendeten Gleichungen auf, die zur Berechnung von Umsatz, Selektivität und Ausbeute herangezogen wurden.

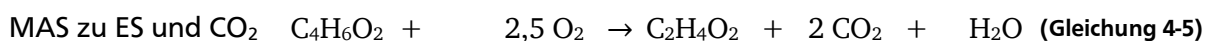
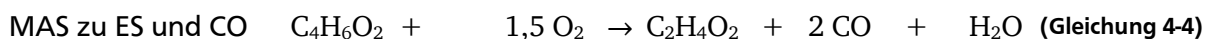
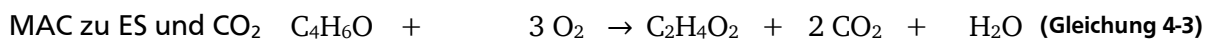
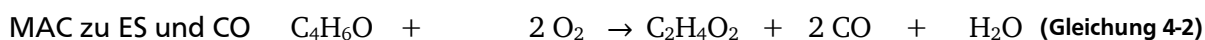
### 4.4.1 Bestimmung von Umsatz, Selektivität und Ausbeute

Für die Berechnung der Katalysatorperformance bei der Selektivoxidation von Methacrolein werden lediglich die wichtigsten Folge- und Parallelreaktionen berücksichtigt. Hierzu gehören die Umsetzung von Methacrolein zu Methacrylsäure und Essigsäure sowie die Totaloxidation sämtlicher organischen Komponenten des Stoffsystems.<sup>[15, 35, 49, 87]</sup> Die Reaktionsgleichungen sind im Folgenden aufgelistet:

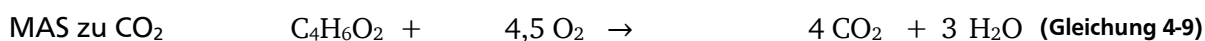
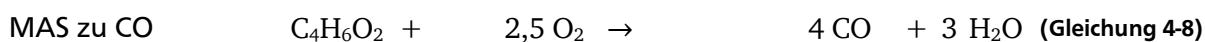
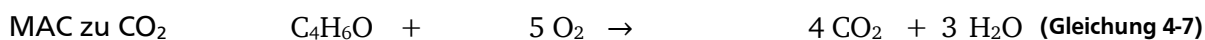
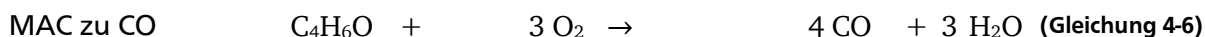
#### Selektivoxidation



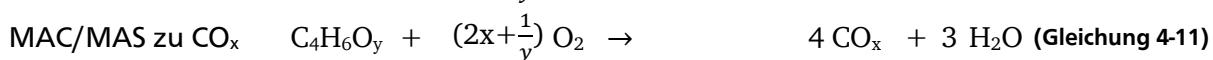
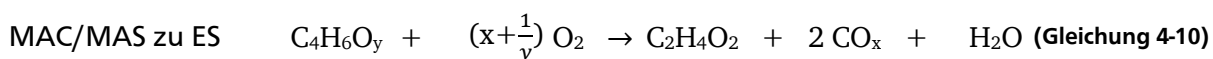
#### Direkt- oder Folgeoxidation zu Essigsäure



#### Totaloxidation



#### Allgemeine Reaktionsgleichungen (mit $x = 1, 2$ und $y = 1, 2$ )



Vereinfachend werden für die Berechnung die entstehenden Kohlenstoffoxide zu  $\text{CO}_x$  zusammengefasst. Durch die allgemeinen Reaktionsgleichungen müssen lediglich die Gleichungen 4-1, 4-10 und 4-11 berücksichtigt werden.



Umsatz ( $U$ ), Selektivität ( $S$ ) und Ausbeute ( $A$ ) sind wie folgt (Gleichung 4-12 bis 4-14) definiert:

$$U_E = \frac{\dot{n}_{E, \text{ein}} - \dot{n}_{E, \text{aus}}}{\dot{n}_{E, \text{ein}}} = 1 - \frac{\dot{n}_{E, \text{aus}}}{\dot{n}_{E, \text{ein}}} \quad (\text{Gleichung 4-12})$$

$$S_P = \frac{\dot{n}_{P, \text{aus}} - \dot{n}_{P, \text{ein}}}{\dot{n}_{E, \text{ein}} - \dot{n}_{E, \text{aus}}} \cdot \frac{|v_E|}{v_P} \quad (\text{Gleichung 4-13})$$

$$A_{P \text{ (aus E)}} = U_E \cdot S_P = \frac{\dot{n}_{P, \text{aus}} - \dot{n}_{P, \text{ein}}}{\dot{n}_{E, \text{ein}}} \cdot \frac{|v_E|}{v_P} \quad (\text{Gleichung 4-14})$$

Aufgrund der entstehenden Totaloxidaionsprodukte kommt es zu einer Änderung des austretenden Volumenstroms aus dem Reaktor. Diese Änderung kann hierbei mit Hilfe des verwendeten *Online*-GC mit FID nicht detektiert werden. Die Berechnung von Umsatz, Selektivität und Ausbeute erfolgt daher unter der Annahme einer volumenkonstanten Reaktion.<sup>[101]</sup> Die Stoffmengenströme werden durch die Volumenstromanteile ersetzt. Die Volumenanteile der Komponenten in der Gasphase werden für die Berechnung mit Hilfe eines *Online*-GC ermittelt. Die Kalibriergraden zur Bestimmung der Volumenanteile sind dem Anhang zu entnehmen (siehe **Tabelle 8-7**). Die stöchiometrischen Koeffizienten der Komponenten Methacrolein, Methacrylsäure und Essigsäure sind innerhalb der hier betrachteten Reaktionsgleichung vom Betrag her identisch (d.h.  $|v_{MAC}|, v_{MAS}, v_{ES} = 1$ ).

Für die Bestimmung der Eingangskonzentration des Feedgases wird der Mittelwert der beiden Messungen der stationären Einfahrphase bei 150 °C nach 30 und 60 Minuten herangezogen. Bei dieser niedrigen Temperatur wird kein Umsatz an Methacrolein detektiert. Als Wert für die Austrittskonzentration des Reaktionsgases im Standard-Experiment wird stets die letzte GC-Analyse nach zwei Stunden stationären Betrieb bei 330 °C herangezogen. Würde stattdessen der Mittelwert aller vier Einzelmessungen herangezogen werden, würde sich die betrachtete Kenngröße nur geringfügig (Ausbeute  $\pm 1$  %) ändern.

---

Die Berechnungen von Umsatz ( $U$ ), Selektivität ( $S$ ) und Ausbeute ( $A$ ) erfolgen somit über die nachfolgenden vereinfachten **Gleichungen 4-15 bis 4-19**:

$$U_{MAC} = 1 - \frac{\varphi_{MAC,aus}}{\varphi_{MAC,ein}} \quad (\text{Gleichung 4-15})$$

$$S_{MAS} = \frac{\varphi_{MAS,aus}}{\varphi_{MAC,ein} - \varphi_{MAC,aus}} \quad (\text{Gleichung 4-16})$$

$$S_{ES} = \frac{\varphi_{ES,aus}}{\varphi_{MAC,ein} - \varphi_{MAC,aus}} \quad (\text{Gleichung 4-17})$$

$$A_{MAS} = \frac{\varphi_{MAS,aus}}{\varphi_{MAC,ein}} \quad (\text{Gleichung 4-18})$$

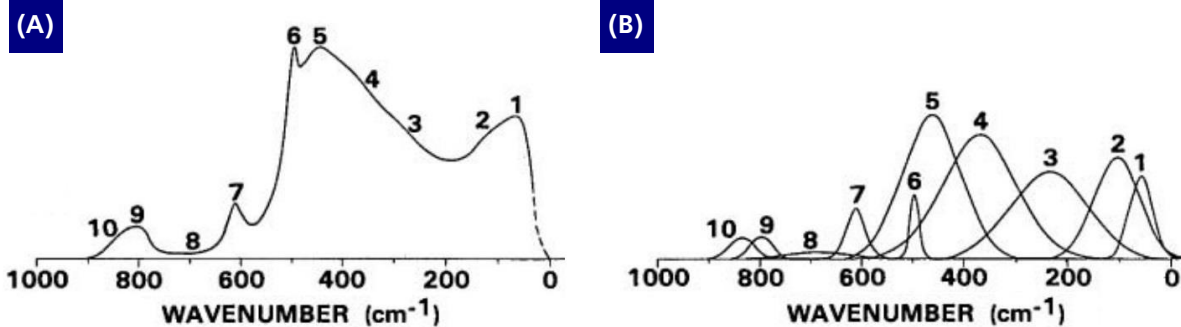
$$A_{ES} = \frac{\varphi_{ES,aus}}{\varphi_{MAC,ein}} \quad (\text{Gleichung 4-19})$$

#### 4.4.2 Auswertung der spektroskopischen Daten und Raman-Bande bei 187 cm<sup>-1</sup>

Die Aufzeichnung der Raman-Spektren erfolgte stets mit einem grünen kurzwelligen Nd:YAG-Laser mit 532 nm Anregungswellenlänge und 0,5 mW Laserleistung, da bei dieser Einstellung ein optimales Signal-Rausch-Verhältnis erzielt wurde. Dabei wurde innerhalb einer Messung die Probe mit 60 Co-Additionen je 10 Sekunden Integrationszeit vermessen, wodurch eine Gesamtmessdauer von ca. 10 Minuten resultiert. Dadurch ist die zeitliche Auflösung auf ca. 10 – 15 Minuten limitiert, da bei geringer gewählten Co-Additionen oder Integrationszeiten die Qualität der Raman-Spektren bei erhöhten Temperaturen aufgrund des thermischen Rauschens und der dunkler werdenden Katalysatorpulverfärbung stark abnimmt. Bei der nächsthöheren 10-fachen Laserleistung von 5 mW könnte zwar die Gesamtmessdauer um das Zehnfache verkürzt werden, jedoch ist literaturbekannt, dass die Probe zwangsläufig nicht mehr repräsentativ ist. Für konfokale Betriebsarten wird durch die Fokussierung des Raman-Lasers zu viel Energie auf ein kleines Probenvolumen eingetragen, was zur Verbrennung der Probe führen kann.<sup>[7, 14, 20, 21, 34, 37, 39, 73, 90, 95]</sup> Daher muss die Anregungswellenlänge auf die Probe hin abgestimmt und die Laserleistung so niedrig wie möglich gewählt werden.<sup>[102, 103]</sup>

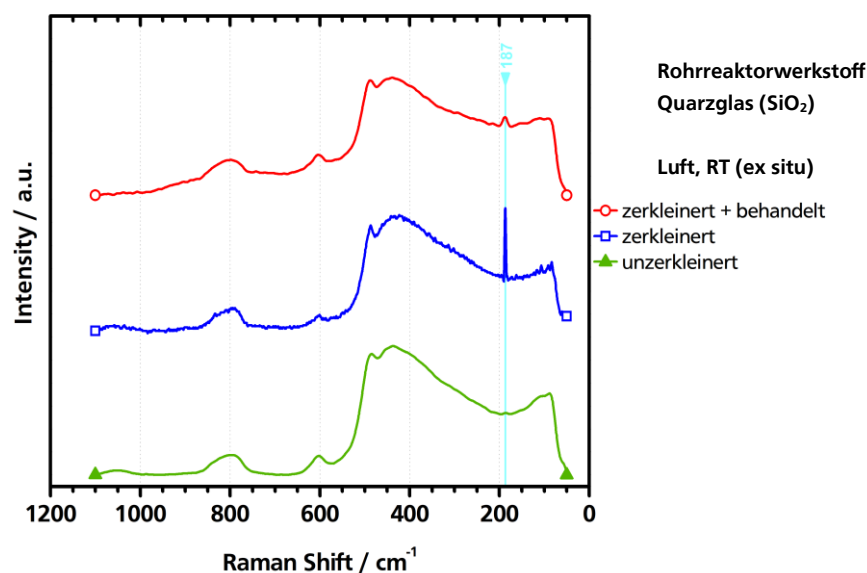
Der charakteristische HPA-Raman-Fingerprint von Heteropolysäure-Verbindungen liegt im Wellenzahlbereich von 50 – 1100 cm<sup>-1</sup> (siehe **Kapitel 5.1.2**). Die Raman-Spektren können aufgrund der zugrunde liegenden Randbedingungen bei jeder (Einzel-)Messung nicht quantitativ oder absolut interpretiert werden. Eher können die Raman-Spektren von einer Probe unter verschiedenen Bedingungen in Relation zueinander betrachtet werden. Dabei können qualitative Unterschiede in Form von in ihrer Intensität wachsenden oder abnehmenden Banden herausgearbeitet werden. Für die erleichterte relative Betrachtung von einer Reihe von Spektren können diese auf eine Signalthöhe einer bestimmten Wellenzahl normiert werden. Für Heteropolysäuren eignet sich hierzu die Bande bei ca. 238 cm<sup>-1</sup>, da diese nur geringfügig durch Reaktionsbedingungen beeinträchtigt wird.<sup>[32]</sup>

Aufgrund der Verwendung von Quarzglas (SiO<sub>2</sub>) als Rohreaktorwerkstoff kommt es unter bestimmten Messbedingungen (i.d.R. bei 330 °C) aufgrund von Streureflexen zu Überlagerungen von Quarzglas- und HPA-Anteilen innerhalb der Raman-Spektren. Dies äußert sich in einer Erhöhung der Basislinie im Wellenzahlbereich von 50 – 500 cm<sup>-1</sup>, was für die Interpretation der HPA-Raman-Spektren nicht weiter nachteilig ist. Ein literaturbekanntes charakteristisches Raman-Spektrum von Quarzglas ist in **Abbildung 4-16** dargestellt.<sup>[102, 104]</sup>



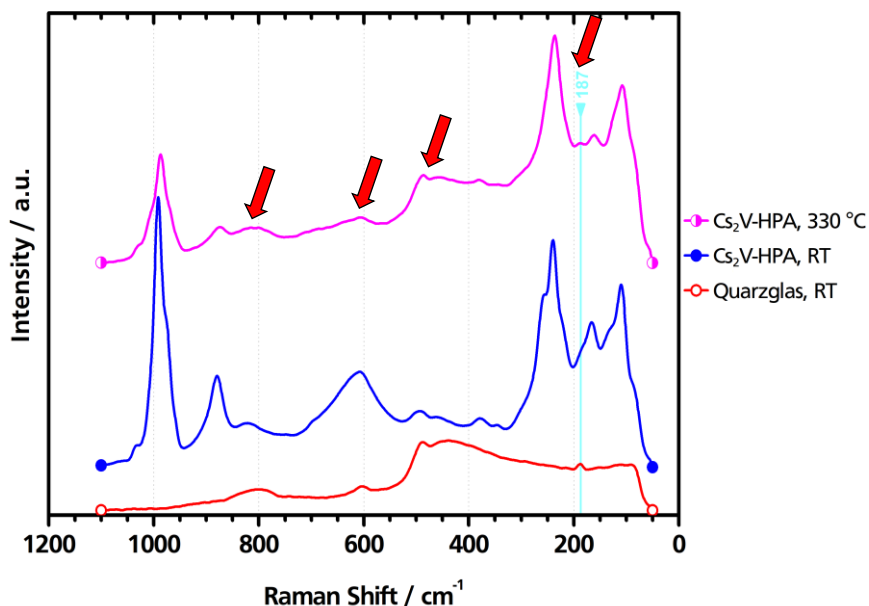
**Abbildung 4-16:** (A) Experimentelles Raman-Spektrum von Quarzglas aus der Literatur.<sup>[104]</sup>  
 (B) Berechnete Gauß-Dekonvolution des Spektrums (A) mit den jeweiligen Einzelbeiträgen.<sup>[104]</sup>  
 Mit Genehmigung verwendet aus Referenz <sup>[104]</sup>. Copyright © 1982, Optical Society of America.

Weiterhin lässt sich innerhalb der in dieser Arbeit aufgezeichneten Raman-Spektren, bedingt durch den Einsatz von Quarzglas als Rohrreaktorwerkstoff, unter bestimmten Messbedingungen eine Raman-Bande bei 187 cm⁻¹ beobachten. Die Bande konnte bereits bei ersten Voruntersuchungen des in dieser Arbeit eingesetzten Quarzglases beobachtet werden, auch wenn diese Bande in literaturbekannten Raman-Spektren von Quarzglas (siehe **Abbildung 4-16**) nicht beobachtet werden konnte. Bei den Voruntersuchungen wurden verschiedene Quarzglasproben aus dem Rohrreaktorwerkstoff vorbereitet und unter *Ex-situ*-Bedingungen mit dem Raman-Mikroskop untersucht. Je nach Zustand und Vorbehandlung der Probe, ist die Bande bei 187 cm⁻¹ mal stärker und schwächer ausgeprägt, jedoch ist sie in allen Spektren sichtbar, was exemplarisch in **Abbildung 4-17** gezeigt ist.



**Abbildung 4-17:** Raman-Spektren vom in dieser Arbeit eingesetzten Quarzglas aus Voruntersuchungen bzgl. des Rohrreaktorwerkstoffs unter *Ex-situ*-Bedingungen bei Raumtemperatur und Luft. Gezeigt wird nur der signifikante Wellenzahlbereich von 50 – 1100 cm⁻¹. Untersucht wurden ein intakter Quarzglasrohrreaktor (unzerkleinert) sowie ein zerkleinert. Die zerkleinerte Quarzglasprobe wurde zusätzlich nochmal thermisch für eine Stunde bei 330 °C behandelt und erneut untersucht.

Die Ursache für dieses Artefakt im Spektrum kann hierbei vielseitig sein und lässt sich nicht eindeutig zuordnen. So könnte es sich um eine materialspezifische Verunreinigung im Quarzglas handeln, die im eingesetzten Rohrreaktorwerkstoff enthalten ist. Ferner wäre auch ein optisches Artefakt denkbar, das als Fremdsignal bzw. Streulicht miterfasst wird. Ein messaufbau- oder gerätespezifisches Artefakt im Zusammenhang mit dem eingesetzten Anregungslaser oder des verbauten Kantenfilters ist im niedrigen Spektralbereich von  $50 - 200 \text{ cm}^{-1}$  ebenfalls denkbar.<sup>[103, 105]</sup> Diese Bande bei  $187 \text{ cm}^{-1}$  lässt sich überwiegend in *In-situ*-Spektren beobachten, in denen das Quarzglas-Spektrum überdurchschnittlich stark enthalten ist. Dies ist überwiegend bei höheren Temperaturen (i.d.R. bei  $330 \text{ °C}$ ) der Fall. Hierbei wird aufgrund der thermischen Ausdehnung des Reaktorblocks sowie der dunkleren Farbgebung des HPA-Katalysatorpulvers die Signalstärke des charakteristischen HPA-Raman-Fingerprints geringer und der überlagernde Anteil des Quarzglas-Spektrums intensiver (sichtbar im Spektralbereich von  $50 - 500 \text{ cm}^{-1}$ ). Exemplarisch wird dieser Sachverhalt in **Abbildung 4-18** dargestellt. Eine hypothetische Überlagerung des Quarzglas-Spektrums (rote Datenpunkte) mit dem HPA-Spektrum (blaue Datenpunkte) führt in guter Übereinstimmung zum experimentell beobachteten Spektrum (magentafarbene Datenpunkte), welches bei  $330 \text{ °C}$  aufgezeichnet wurde. Folglich wird auf diese Artefakt-basierende Bande bei  $187 \text{ cm}^{-1}$  nicht vertiefter innerhalb dieser Arbeit eingegangen.



**Abbildung 4-18:** Gegenüberstellung der experimentell beobachteten Raman-Spektren von Quarzglas und  $\text{Cs}_2\text{V-HPA}$ . Gezeigt wird nur der signifikante Wellenzahlbereich von  $50 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ . Die roten Pfeile heben die Quarzglas-Raman-Banden im *In-situ*-HPA-Raman-Spektrum hervor, welches unter Reaktionsbedingungen bei  $330 \text{ °C}$  aufgezeichnet wurde und letztlich aus der Superposition der beiden einzelnen Reinspektren hervorgerufen wird.



---

## 5 Ergebnisse und Diskussion

---

### 5.1 Untersuchungen mit nicht-modifizierten Heteropolysäuren

In diesem Abschnitt werden zunächst die grundlegenden Untersuchungen, auf denen alle nachfolgenden Ergebnisse aufbauen, vorgestellt. Zunächst galt es Grundlagen wie die Reproduzierbarkeit der Messungen sowie der Katalysatorherstellung zu verifizieren, um eine Basis für die weiteren zu untersuchenden Fragestellungen und Parametervariationen zu gewährleisten. Am einfachen Standard-Katalysator, der nicht-modifizierten  $\text{Cs}_2\text{V-HPA}$ , sollten mit der neu aufgebauten Versuchsanordnung erste Erfahrungen hinsichtlich GC-Analytik und Raman-Spektroskopie gesammelt werden. Ferner werden die gemessenen Raman-Spektren mit den Literaturdaten verglichen. Zum Verständnis des Einflusses einzelner Komponenten des Reaktionsnetzes der MAC-Oxidation wurden diverse Einzeldosierungsexperimente durchgeführt. Weiterhin wurden verschiedene Versuchszyklen mit alternierenden Feedgas-Zusammensetzungen (oxidativ/reaktiv und reduktiv/oxidativ) sowie Konzentrationsvariationen der Feedgas-Komponenten im Reaktionssystem (speziell Sauerstoff und Wasser) durchgeführt. Abschließend wurde die Versalzsreihe der Vanadomolybdophosphorsäure (vanadiumhaltige HPA) als auch der Molybdätophosphorsäure (vanadiumfreie HPA) untersucht.

#### 5.1.1 Verifizierung der Reproduzierbarkeit

Nach dem Aufbau der in **Kapitel 4.2.1** vorgestellten Versuchsanordnung wurde zunächst die Reproduzierbarkeit der GC-Analytik untersucht. Hierzu wurde ein nicht-modifizierter Standard-Katalysator ( $\text{Cs}_2\text{V-HPA}$ ) wie zuvor beschrieben hergestellt (siehe **Kapitel 4.1**) und mit dem Standard-Experiment (siehe **Kapitel 4.3.3**) untersucht. Primär galt es zu zeigen, dass die neu aufgebaute Versuchsanordnung mit *Online*-GC-Analytik reproduzierbare Ergebnisse liefert. Nur hierdurch können die späteren Performanceunterschiede der HPA-Katalysatoren sauber erhoben und untereinander bewertet werden. Nachgelagert sollte die Reproduzierbarkeit der empfindlichen Katalysatorherstellung sichergestellt werden. Nur wenn diese unter Kontrolle ist, können beliebig größere Mengen von HPA-Katalysatorsystemen über mehrere Monate und Jahre hergestellt werden, das wiederum das Fundament der weiteren Untersuchungen bildet. Abschließend galt es die im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute und entwickelte *In-situ*-Raman-Messzelle in Betrieb zu nehmen. Dabei wurden erste orientierende Raman-Spektren unter *In-situ*-Bedingungen aufgezeichnet und mit den literaturbekannten Raman-Spektren (siehe **Kapitel 5.1.2**) von Heteropolysäuren verglichen.

### 5.1.1.1 GC-Analytik und Standard-Experiment

Zur Verifizierung der Reproduzierbarkeit der GC-Analytik wurde zunächst eine Charge des Standard-Katalysators hergestellt. Dazu wurde der unkalzinierte HPA-Katalysatorpräkursor, der durch die Sprühtrocknung einer einzelnen HPA-Präkursorlösung erhalten wurde, kalziniert. Somit entstammt der für diesen Abschnitt verwendete Standard-Katalysator sowohl einer Charge bzgl. der HPA-Präkursorlösung als auch einer Charge bzgl. der Kalzinierung. Unter der Annahme von lagerstabilem und homogenem Katalysatorpulver sollte dieses jederzeit und wiederholt eine konstante Performance vorweisen.

In drei voneinander unabhängigen Versuchen und unter gleichbleibenden Bedingungen wurde dieser Standard-Katalysator mit dem Standard-Experiment vermessen. Jedes Standard-Experiment wurde mit 100 mg frischem Katalysator durchgeführt, da literaturbekannt ist, dass HPA-Katalysatoren aufgrund der Restrukturierungsprozesse unter Reaktionsbedingungen eine spezielle Einfahrcharakteristik haben, während derer sich die katalytische Performance verändert.<sup>[15, 72, 83, 85]</sup> Die Ergebnisse sind in **Tabelle 5-1** zusammengefasst. Diese belegen, dass die neu aufgebaute Versuchsanordnung im Rahmen der Messgenauigkeit reproduzierbare Katalysatorperformanzen anhand der GC-Analytik erfasst. Eine gewisse Schwankungsbreite der Ergebnisse lässt sich auf unterschiedliche Katalysatorschüttdichten bei den jeweiligen Versuchen zurückführen. Ferner kann beobachtet werden, dass bei der Partialoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure die Methacrylsäure-Selektivität für höhere Aktivität bzw. größeren MAC-Umsätzen niedriger ist. Dies wurde bereits in anderen Arbeiten durch Umsatz/Selektivitäts-Diagramme gezeigt.<sup>[106, 107]</sup> Verantwortlich dafür sind Folge- und Totaloxidationen der Wunschprodukte zu CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O, welche sich mit der hier zugrunde liegenden GC-Analytik mit FID nicht weiter quantifizieren lassen. Nichtsdestotrotz eignet sich das Standard-Experiment mit seinen Parametern für die Untersuchung der Performanzen von HPA-Katalysatoren, weil ein ausreichender Umsatz vorhanden ist.

**Tabelle 5-1:** Übersicht über die Katalysatorperformanzen im Standard-Experiment für die Verifizierung der Reproduzierbarkeit der GC-Analytik. Drei unabhängige Versuche mit jeweils frischem Standard-Katalysator aus einer einzelnen Charge HPA-Präkursorlösung die in einer Charge kalziniert wurde.

Nr.	Standard-Katalysator	Charge	Besonderheit	$U_{MAC}$ / %	$S_{MAS}$ / %	$S_{ES}$ / %	$A_{MAS}$ / %	$A_{ES}$ / %
1	Cs <sub>2</sub> V-HPA	A	unabhängiger Versuch 1	14	60	7	8	1
2	Cs <sub>2</sub> V-HPA	A	unabhängiger Versuch 2	13	63	7	8	1
3	Cs <sub>2</sub> V-HPA	A	unabhängiger Versuch 3	12	70	9	9	1



### 5.1.1.2 Kalzinierung

Zur Verifizierung der Reproduzierbarkeit der Kalzinierung der HPA-Katalysatoren galt es auf der übergeordneten Ebene innerhalb der Herstellungshierarchie zu prüfen, ob die Kalzinierung von unkalzinierten HPA-Katalysatorpräkursoren reproduzierbar durchführbar ist. Hierzu wurden drei Standard-Katalysatoren hergestellt, die zwar alle aus derselben Charge an HPA-Präkursorlösung entstanden sind, jedoch unabhängig voneinander jeweils unter identischen Temperaturprofilen und Bedingungen kalziniert wurden, d.h. aus drei verschiedenen Chargen der Kalzinierung entstanden sind.

In drei voneinander unabhängigen Versuchen und unter gleichbleibenden Bedingungen wurden diese drei Standard-Katalysatoren mit dem Standard-Experiment vermessen. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 5-2** zusammengefasst. Diese belegen, dass die Kalzinierung ebenfalls reproduzierbar ist. Zwar weichen die Umsätze und Selektivitäten untereinander etwas voneinander ab, liegen aber noch eng beisammen im Rahmen der Messgenauigkeit. Auch hier lässt sich beobachten, dass sich die Selektivität umgekehrt proportional zum Umsatz verhält.

**Tabelle 5-2:** Übersicht über die Katalysatorperformancewerte im Standard-Experiment für die Verifizierung der Reproduzierbarkeit der Kalzinierung. Drei unabhängige Versuche mit jeweils frischem Standard-Katalysator aus einer einzelnen Charge HPA-Präkursorlösung, jedoch aus drei unabhängigen Chargen der Kalzinierung.

Nr.	Standard-Katalysator	Charge	Besonderheit	$U_{MAC}$ / %	$S_{MAS}$ / %	$S_{ES}$ / %	$A_{MAS}$ / %	$A_{ES}$ / %
4	Cs <sub>2</sub> V-HPA	B1	unabhängige Kalzinierung 1	15	64	8	10	1
5	Cs <sub>2</sub> V-HPA	B2	unabhängige Kalzinierung 2	16	62	7	10	1
6	Cs <sub>2</sub> V-HPA	B3	unabhängige Kalzinierung 3	12	74	11	9	1

### 5.1.1.3 Katalysatorherstellung

Zur Verifizierung der Reproduzierbarkeit der kompletten Katalysatorherstellung galt es den gesamten Prozess der HPA-Synthese, d.h. von der Herstellung der HPA-Präkursorlösung, über den Sprühtrocknungsprozess bis einschließlich der Kalzinierung, auf seine Reproduzierbarkeit hin zu untersuchen. Hierzu wurden drei Standard-Katalysatoren hergestellt, die aus drei einzelnen Präparationsansätzen von HPA-Präkursorlösungen entstanden sind und alle unabhängig voneinander jeweils unter identischen Temperaturprofilen kalziniert wurden. Da für diese Versuchsreihe alle Herstellungsstufen präparativ unabhängig voneinander sind, ist folglich lediglich die identische Zusammensetzung die Gemeinsamkeit dieser drei Standard-Katalysatoren.

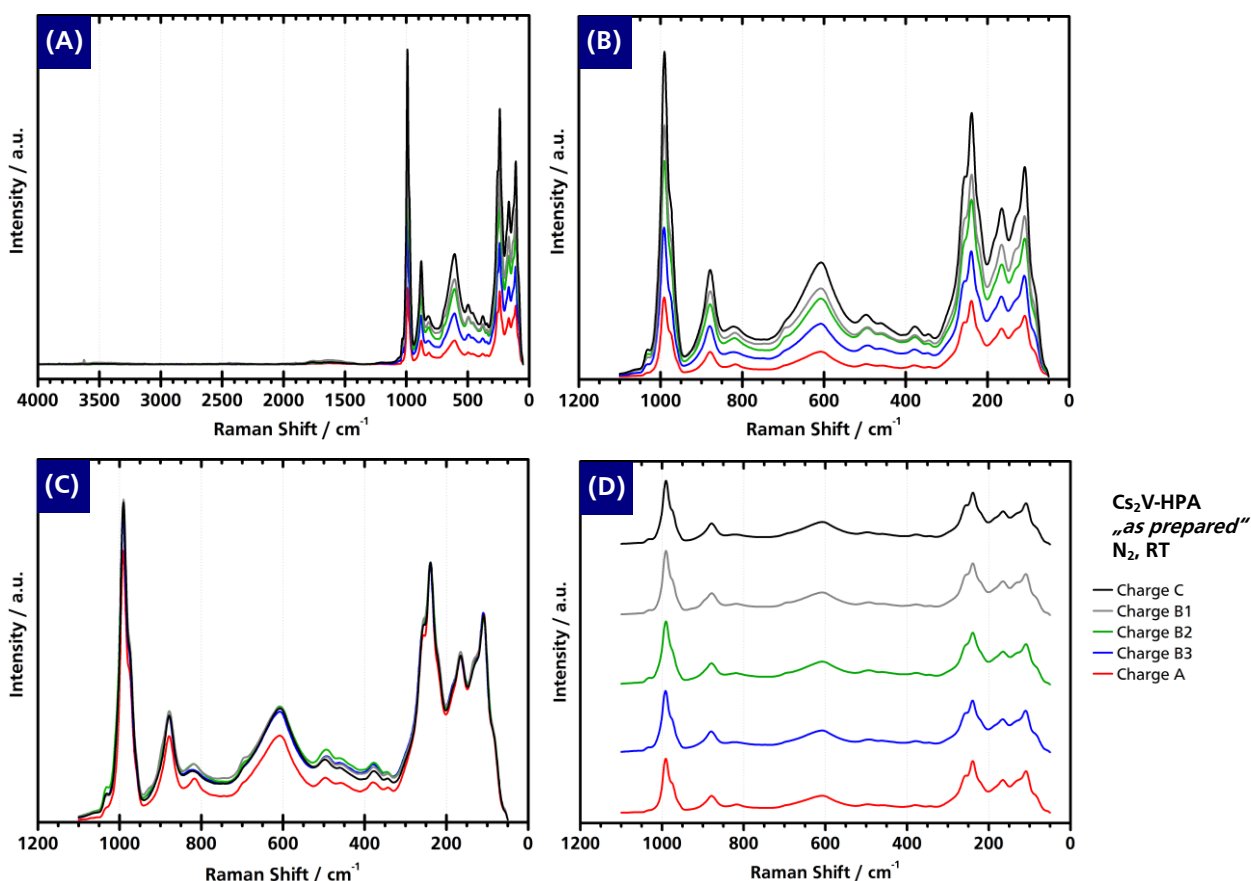
In drei voneinander unabhängigen Versuchen und unter gleichbleibenden Bedingungen wurden diese drei Standard-Katalysatoren mit dem Standard-Experiment vermessen. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 5-3** zusammengefasst. Diese stützen die Annahme, dass die komplette Katalysatorherstellung trotz der vielen Synthesestufen weitestgehend reproduzierbar ist. Im Rahmen der Messgenauigkeit schwanken die Methacrylsäure-Ausbeuten lediglich um  $\pm 1$  %.

**Tabelle 5-3:** Übersicht über die Katalysatorperformancewerte im Standard-Experiment für die Verifizierung der Reproduzierbarkeit der kompletten Katalysatorherstellung. Exemplarische Werte für drei unabhängige Versuche mit jeweils frischem Standard-Katalysator aus einer einzelnen aus verschiedenen Chargen HPA-Präkursorlösung und aus drei unabhängigen Chargen der Kalzinierung.

Nr.	Standard-Katalysator	Charge	Besonderheit	$U_{MAC}$ / %	$S_{MAS}$ / %	$S_{ES}$ / %	$A_{MAS}$ / %	$A_{ES}$ / %
1	Cs <sub>2</sub> V-HPA	A	unabhängige Präparation 1	14	60	7	8	1
6	Cs <sub>2</sub> V-HPA	B (=B3)	unabhängige Präparation 2	12	74	11	9	1
7	Cs <sub>2</sub> V-HPA	C	unabhängige Präparation 3	18	56	7	10	1

#### 5.1.1.4 *In-situ*-Raman-Spektren von Cs<sub>2</sub>V-HPA

Nachdem zuvor die GC-Analytik, die Herstellung der HPA-Katalysatoren sowie das Standard-Experiment auf ihre Reproduzierbarkeit und Robustheit hin untersucht wurden, beschäftigt sich dieser Abschnitt mit dem zweiten Schwerpunkt dieser Arbeit - der Raman-Spektroskopie. Zunächst galt es unter *Ex-situ*-Bedingungen zu verifizieren, dass sich mit der eigens entwickelten *In-situ*-Raman-Messzelle Spektren reproduzierbar aufzeichnen lassen. Hierzu wurden parallel zu den in den vorherigen Abschnitten beschriebenen Reproduzierbarkeitsversuchen auch Raman-Spektren aufgezeichnet. Nach dem Einbau des mit Katalysator bestückten Quarzglasrohrreaktors in die Raman-Messzelle wurde bei allen Versuchen zunächst ein Raman-Spektrum bei RT unter Stickstoffatmosphäre aufgezeichnet. Fünf exemplarische *Ex-situ*-Spektren im Zustand „as prepared“ sind in **Abbildung 5-1** dargestellt.



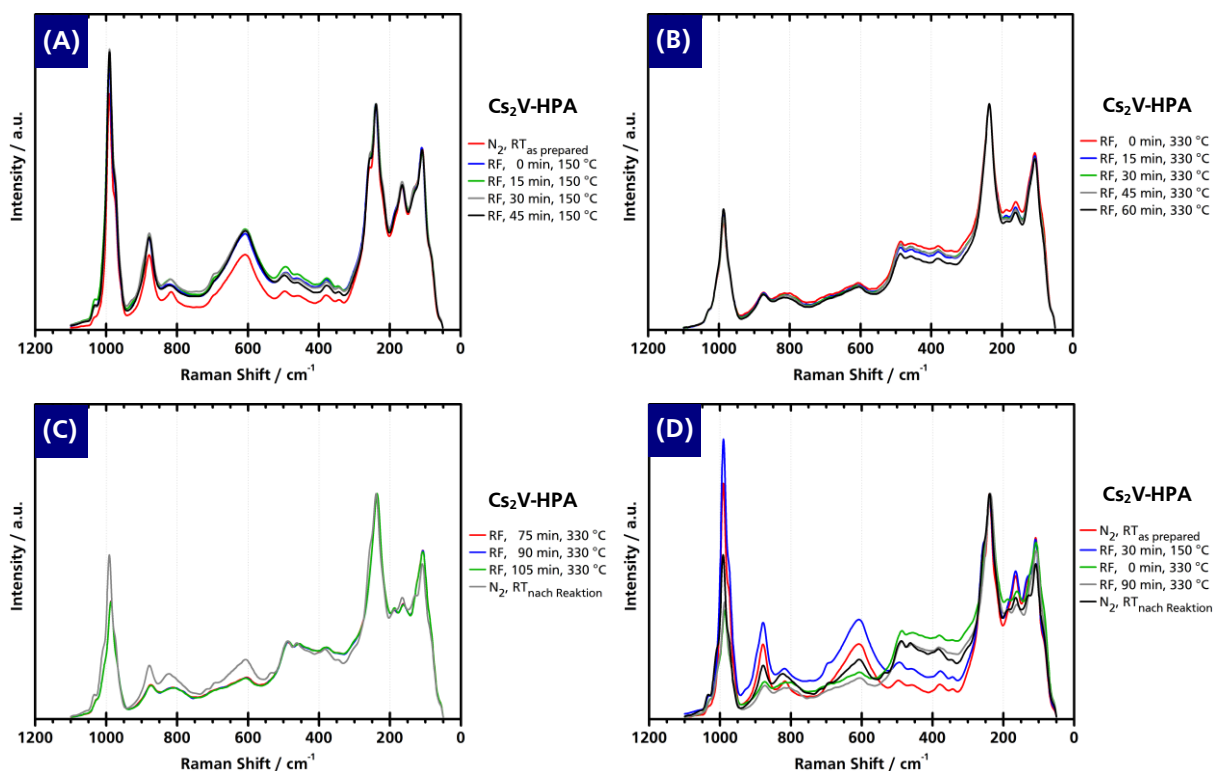
**Abbildung 5-1:** Raman-Spektren von fünf Standard-Katalysatoren (Cs<sub>2</sub>V-HPA) verschiedener Chargen. Alle Spektren wurden bei RT in Stickstoffatmosphäre im Zustand „as prepared“ aufgezeichnet. In allen Diagrammen sind identische Spektren abgebildet, jedoch in verschiedenen Skalierungen: (A) Gesamter Wellenzahlbereich von 50 – 4000 cm<sup>-1</sup> bei nicht-normierter Intensität. (B) Signifikanter Wellenzahlbereich von 50 – 1100 cm<sup>-1</sup> bei nicht-normierter Intensität. (C) Gleicher Wellenzahlbereich wie (B), jedoch mit normierter Intensität (238 cm<sup>-1</sup>). (D) Analog zu (C) jedoch in der gestapelten Darstellung.

---

In **Abbildung 5-1 (A)** lässt sich der charakteristischen Raman-Fingerprint von HPA-Katalysatoren mit Keggin-Struktur im Bereich zwischen  $50 - 1100 \text{ cm}^{-1}$  erkennen, wohingegen für die höheren Wellenzahlen ab  $1100 \text{ cm}^{-1}$  aufwärts keine Signale detektiert werden. Daher wird nachfolgend der Fokus bei den Raman-Spektren von HPA-Katalysatoren auf den signifikanten Bereich von  $50 - 1100 \text{ cm}^{-1}$  gelegt, was auch die Darstellung vereinfacht und die Spektren übersichtlicher gestaltet.

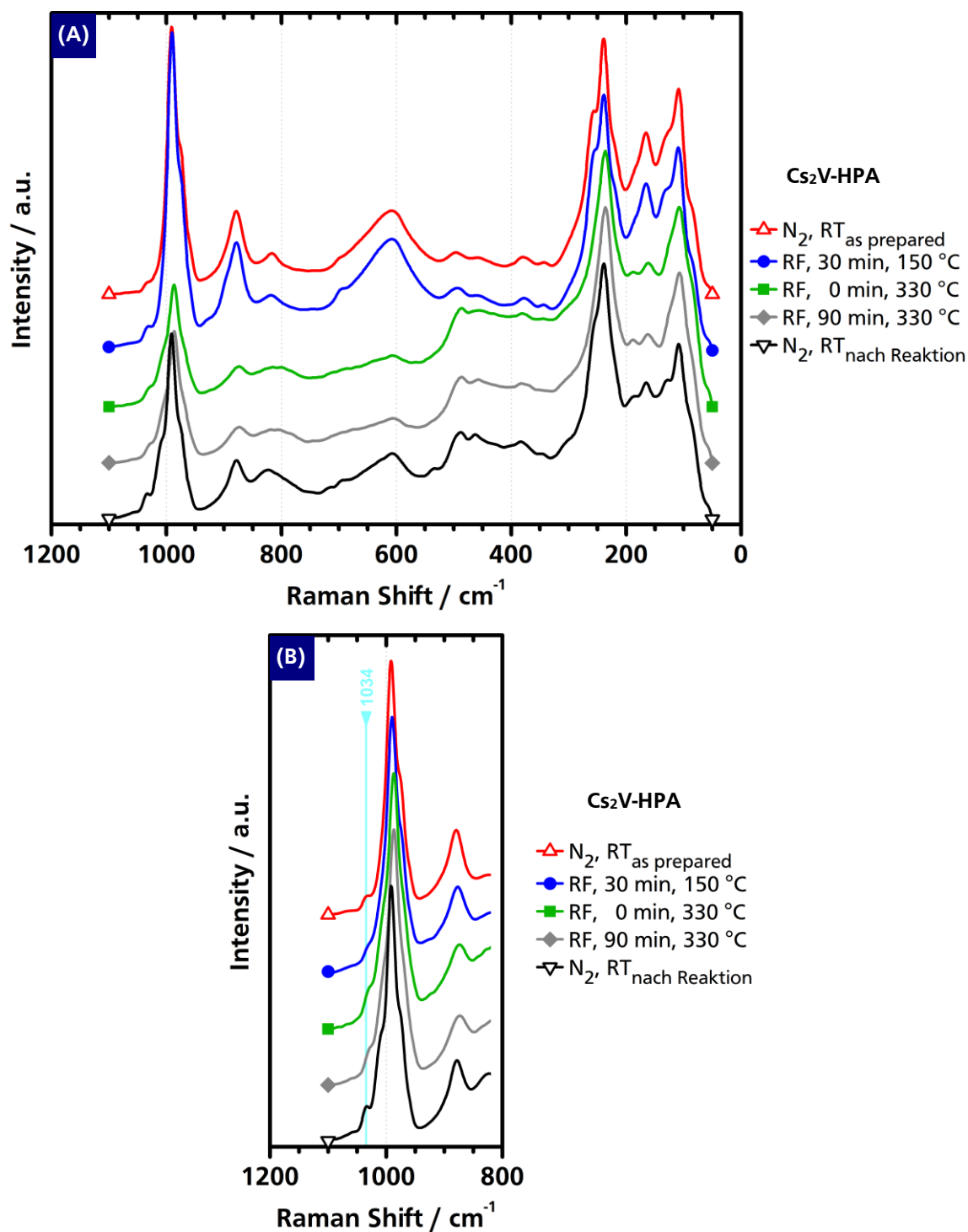
Aus **Abbildung 5-1 (B)** ist ersichtlich, dass die Spektren im relevanten Wellenzahlbereich identische Signalmuster vorweisen, sich jedoch deutlich in ihrer Signalintensität unterscheiden. Letzteres lässt sich über die Tatsache erklären, dass die Signalintensität unmittelbar vom Probenvolumen abhängt, welches sich im Fokus des konfokalen Raman-Mikroskops befindet, und dieses variiert von Versuch zu Versuch. Damit die Spektren besser miteinander verglichen werden können, werden die Spektren in ihrer Signalintensität normiert aufgetragen (siehe **Kapitel 4.4.2**). Die Normierung erfolgt hierbei in der Regel auf das Signal bei  $238(\pm 3) \text{ cm}^{-1}$ , da dieses charakteristisch für die Keggin-Struktur ist und von der symmetrischen Streckschwingung  $\tilde{\nu}_s(\text{Mo-O}_x\text{-P})$  resultiert. Alle anderen Signale eignen sich nur bedingt zur Normierung der Raman-Spektren, da auch andere Verbindungen (z. B.  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) intensive Signale in diesen Wellenzahlbereichen aufweisen und den HPA-Raman-Fingerprint somit überlagern können (siehe **Kapitel 5.1.2.1**). In **Abbildung 5-1 (C)** und **(D)** sind die Spektren mit normierter Signalintensität gezeigt. Es zeigt sich, dass die Spektren qualitativ gleichwertig sind bzgl. ihres Signalmusters, sowohl in der übereinander gelegten als auch in der gestapelten Darstellung.

Weiterhin sollte die Raman-Spektren-Aufzeichnung, auch unter *In-situ*-Bedingungen, über das gesamte Standard-Experiment hin zuverlässig funktionieren und nicht etwaigen Rausch- oder Fluoreszenz-Artefakten unterliegen. Nur wenn die *In-situ*-Raman-Messzelle im gesamten Temperatur- und Arbeitsbereich verwertbare Raman-Spektren der HPA-Katalysatorschüttung vorweist, können anhand der Spektren Rückschlüsse auf Struktur-Wirkungs-Beziehungen getroffen werden. Daher wurden parallel zu den zuvor beschriebenen Standard-Experiment-Versuchen auch Raman-Spektren unter *In-situ*-Bedingungen aufgezeichnet. Die Aufzeichnung erfolgte dabei unter verschiedenen prozessnahen Bedingungen an unterschiedlichen Zeitpunkten innerhalb des Standard-Experiments (siehe **Kapitel 4.3.2**). In **Abbildung 5-2** sind exemplarisch für ein beliebiges Standard-Experiment alle aufgezeichneten Raman-Spektren abgebildet. Auch für alle anderen Standard-Katalysatoren konnten die nachfolgenden Effekte in den Raman-Spektren beobachtet werden.



**Abbildung 5-2:** Raman-Spektren des Standard-Katalysators ( $\text{Cs}_2\text{V-HPA}$ ) während eines Standard-Experiments. Gezeigt ist der signifikante Wellenzahlbereich ( $50 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ ) bei normierter Intensität ( $238 \text{ cm}^{-1}$ ). **(A)** *Ex-situ*-Spektrum „as prepared“ in inerter Atmosphäre bei RT sowie *In-situ*-Spektren aufgezeichnet in der einstündigen Einfahrphase mit reaktivem Feedgas bei  $150^\circ\text{C}$  im 15-Minuten-Takt. **(B)+(C)** *In-situ*-Spektren aufgezeichnet in der zweistündigen Reaktionsphase mit reaktivem Feedgas bei  $330^\circ\text{C}$  in 15-Minuten-Intervallen sowie *Ex-situ*-Spektrum „nach Reaktion“ in  $\text{N}_2$  bei RT. **(D)** Zusammenfassung der 14 vorherigen Spektren in ein Diagramm mit fünf Spektren, die repräsentativ für die charakteristischen zeitlichen Phasen des Standard-Experiments sind.

Auf den ersten Blick sehen alle Spektren zunächst gleichwertig aus bzw. sind teilweise im Rahmen der Messgenauigkeit deckungsgleich (siehe **Abbildung 5-2 (C)** Reihen „RF,  $330^\circ\text{C}$ , 75, 90 und 105 min“). Die Signalverschiebung nach oben, die teilweise im Wellenzahlbereich von  $50 - 500 \text{ cm}^{-1}$  sichtbar ist, wird durch überlagernde Quarzglasbanden hervorgerufen (siehe **Kapitel 4.4.2**). Der charakteristische HPA-Raman-Fingerprint ist in allen Spektren deutlich erkennbar und weitestgehend unverändert, was darauf hindeutet, dass der HPA-Katalysator im Rahmen des Standard-Experiments stabil ist und keine totale Zersetzung zu Metalloxiden oder anderen HPA-Modifikationen stattfindet. Der besseren Übersicht halber sind die Raman-Spektren aus **Abbildung 5-2 (D)** nochmal in einer gestapelten Ansicht in **Abbildung 5-3 (A)** gezeigt. Zur Verdeutlichung der beobachteten Unterschiede innerhalb der Spektren sind die Wellenzahlbereiche, in denen Änderungen beobachtet werden können, in **Abbildung 5-3 (B)** und **(C)** vergrößert dargestellt.



**Abbildung 5-3:** (A) Raman-Spektren des Standard-Katalysators (Cs<sub>2</sub>V-HPA) während eines Standard-Experiments. Gezeigt wird nur der signifikante Wellenzahlbereich von 50 – 1100  $\text{cm}^{-1}$  bei normierter Intensität (238  $\text{cm}^{-1}$ ) in einer gestapelten Darstellung. (B) Vergrößerung des Wellenzahlbereichs von 800 – 1100  $\text{cm}^{-1}$  bei normierter Intensität (990  $\text{cm}^{-1}$ ) zur Verdeutlichung der entstehenden Bande bei 1034  $\text{cm}^{-1}$  im Spektrum aufgezeichnet in Stickstoffatmosphäre bei RT im Zustand „nach Reaktion“.

Auf die in **Abbildung 5-3** beobachtete Bande bei  $1034\text{ cm}^{-1}$  wird in den nachfolgenden Abschnitten detaillierter eingegangen. Um die Zusammenhänge zu verstehen wie diese Bande zustande kommt bzw. mit welchem Strukturen innerhalb des Keggin-Anions sie zusammenhängen, werden die Spektren im nächsten Kapitel mit dem literaturbekannten HPA-Raman-Fingerprint verglichen (siehe **Kapitel 5.1.2**).

#### 5.1.1.5 Zusammenfassung bzgl. der Reproduzierbarkeit

Die **Tabelle 5-4** fasst noch einmal die Performancewerte des Standard-Katalysators zusammen, welche im Rahmen der Verifizierung der Reproduzierbarkeit beobachtet wurden. Obwohl die hier hergestellten  $\text{Cs}_2\text{V}$ -HPA-Katalysatoren aus voneinander unabhängigen Präparationsansätzen und Kalzinierungen stammen, liegen die Werte der Katalysatorperformance dennoch in einer vergleichbaren Größenordnung. Folglich ist die Katalysatorherstellung kontrollierbar und reproduzierbar. Die Experimente an der im Rahmen dieser Arbeit neu aufgebauten Versuchsanlage sind bzgl. der GC-Analytik reproduzierbar und somit geeignet Performancewerte von HPA-Katalysatoren, im Rahmen des Standard-Experiments, zu erheben und miteinander zu vergleichen. An dem nicht-modifizierten Standard-Katalysator ( $\text{Cs}_2\text{V}$ -HPA) ergibt sich bei den hier gewählten Reaktionsbedingungen ( $m_{\text{Kat}} = 100\text{ mg}$ ,  $T_{\text{reak}} = 330\text{ °C}$ ,  $\dot{V}_{\text{Feedgas}} = 20\text{ mL min}^{-1}$ ) im Mittel ein Umsatz von  $15(\pm 3)\%$  und eine Selektivität bzgl. Methacrylsäure von  $65(\pm 10)\%$  und produziert in etwa Methacrylsäure und Essigsäure im Verhältnis von 9:1.

**Tabelle 5-4:** Übersicht über die Katalysatorperformancewerte für die Verifizierung der Reproduzierbarkeit. Alle Versuche wurden mit frischem Standard-Katalysator ( $\text{Cs}_2\text{V}$ -HPA) gemessen, jedoch mit Unterschieden bzgl. der Herstellungshistorie hinsichtlich der HPA-Präkursorlösung und / oder der Kalzinierung.

Nr.	Standard-Katalysator	Charge	Besonderheit	$U_{\text{MAC}}$ / %	$S_{\text{MAS}}$ / %	$S_{\text{ES}}$ / %	$A_{\text{MAS}}$ / %	$A_{\text{ES}}$ / %
1	$\text{Cs}_2\text{V}$ -HPA	A	identische Charge und Kalzinierung in drei unabhängigen Versuchen mit jeweils frischem Katalysator	14	60	7	8	1
2	$\text{Cs}_2\text{V}$ -HPA	A		13	63	7	8	1
3	$\text{Cs}_2\text{V}$ -HPA	A		12	70	9	9	1
4	$\text{Cs}_2\text{V}$ -HPA	B1	identische Charge, jedoch drei unabhängige Kalzinierung in jeweils einem unabhängigen Versuch	15	64	8	10	1
5	$\text{Cs}_2\text{V}$ -HPA	B2		16	62	7	10	1
6	$\text{Cs}_2\text{V}$ -HPA	B3		12	74	11	9	1
7	$\text{Cs}_2\text{V}$ -HPA	C	komplett unabhängige Präparation	18	56	7	10	1

Hinsichtlich der Raman-Spektroskopie kann festgehalten werden, dass mit der eigens entwickelten *In-situ*-Raman-Messzelle reproduzierbare und verwertbare Raman-Spektren aufgezeichnet werden können. Sowohl für *Ex-situ*, als auch für *In-situ*-Bedingungen sind die Spektren ausreichend detailliert und rauscharm.

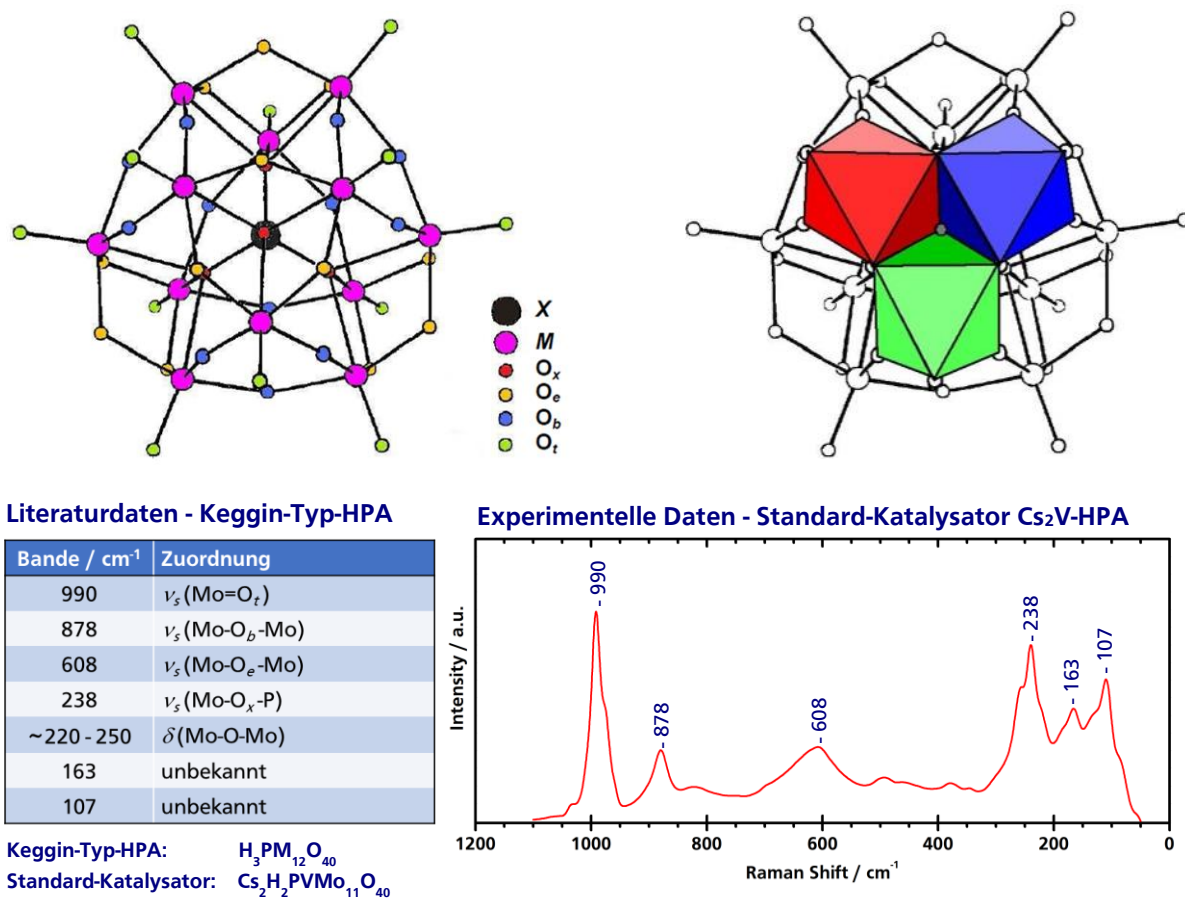


## 5.1.2 Vergleich der beobachteten Raman-Spektren mit Literaturdaten

Die im Rahmen dieser Arbeit aufgezeichneten Raman-Spektren sollen mit literaturbekannten Spektren abgeglichen und näher erläutert werden. Das Hauptaugenmerk liegt auf dem für Keggin-Heteropolysäuren charakteristischen Raman-Fingerprint, wobei auch andere Beiträge in den Spektren beobachtet werden können, die unter Reaktionsbedingungen entstehen können. Folglich sollen auch die charakteristischen Raman-Spektren-Beiträge von Metalloxiden, Coke-Ablagerungen als auch Vanadylspezies vorgestellt werden.

### 5.1.2.1 Keggin-Heteropolysäuren und Metall-Oxide

Die im **Kapitel 2** vorgestellten Keggin-Heteropolysäuren zeigen einen markanten HPA-Raman-Fingerprint. Die Einzelbeiträge innerhalb des Spektrums sind überwiegend den Strukturelementen zugeordnet und resultieren aus Raman-aktiven Metall-Sauerstoff-Schwingungen.<sup>[7, 32, 74, 108, 109]</sup> In **Abbildung 5-4** ist ein charakteristisches Raman-Spektrum sowie die zugehörige Signal-Zuordnung aufgeführt.

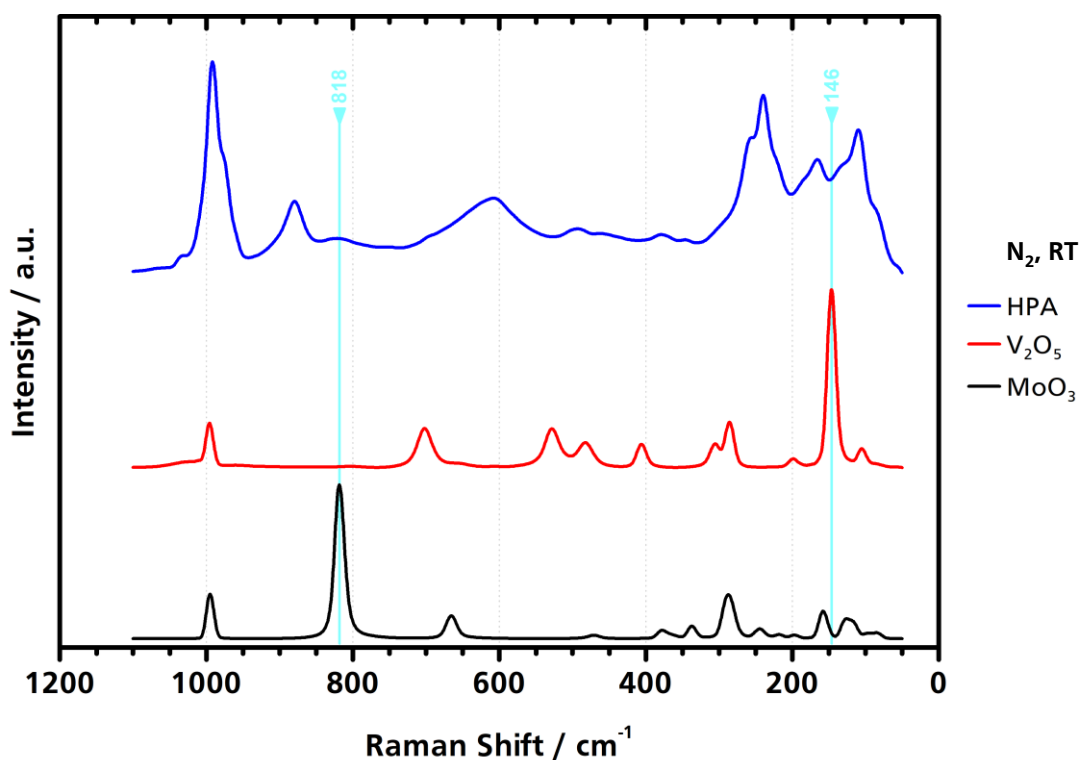


**Abbildung 5-4:** Exemplarische Banden-Zuordnung einer Keggin-Heteropolysäure gemäß der Literatur<sup>[7, 74, 108]</sup> für ein experimentell aufgezeichnetes Raman-Spektrum einer  $\text{Cs}_2\text{V-HPA}$  aus dieser Arbeit.



Hierbei zeigt sich, dass die Signale im unteren Raman-Shift-Bereich ( $107\text{ cm}^{-1}$ ,  $163\text{ cm}^{-1}$ ) in der Literatur noch nicht zugeordnet werden konnten. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass es erst mit der Entwicklung von leistungsfähigeren Kantenfiltern zur Ausblendung der Rayleigh-Linie in den vergangenen Jahrzehnten möglich wurde, Raman-Spektren weit unterhalb von  $200\text{ cm}^{-1}$  aufzuzeichnen.<sup>[103]</sup> Ferner zeigen die verschiedenen Sauerstoff-Spezies (zentrale tetraedrische  $O_x$ , eckenverknüpfte  $O_e$ , verbrückende  $O_b$  und terminale  $O_t$ ) innerhalb des Keggin-Anions aufgrund ihrer verschiedenen Bindungslängen und –stärken unterschiedliche Raman-Banden.

Die in dieser Arbeit gemessenen HPA-Spektren stimmen mit den HPA-Raman-Spektren der Literatur überein und zeigen über den gesamten Reaktionsverlauf den charakteristischen Raman-Fingerprint von Keggin-Heteropolysäuren. Signifikante Veränderungen konnten nicht beobachtet werden. Im Falle eines Zerfalls der Heteropolysäure durch thermischen Stress oder falsche Kalzinierung können die Metalloxide der jeweiligen Übergangsmetalle gebildet werden (Vanadiumpentoxid  $V_2O_5$  und Molybdäntrioxid  $MoO_3$ ).<sup>[7, 18, 19, 28, 60]</sup> Die Raman-Spektren eines Standard-Katalysators ( $Cs_2V$ -HPA) sowie der beiden Metalloxide sind in **Abbildung 5-5** gezeigt.



**Abbildung 5-5:** Vergleich der Raman-Spektren einer Heteropolysäure ( $Cs_2V$ -HPA) mit den beiden Metalloxiden Vanadiumpentoxid ( $V_2O_5$ ) und Molybdäntrioxid ( $MoO_3$ ). Spektren aufgenommen bei RT in Stickstoffatmosphäre. Gezeigt wird der signifikante Wellenzahlbereich von  $50 - 1100\text{ cm}^{-1}$  in gestapelter und auf Gesamtintensität normierter Darstellung.

---

Die Spektren der Metalloxide zeigen hierbei einen anderen Raman-Fingerprint mit deutlich ausgeprägten Banden bei  $146\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) bzw.  $818\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{MoO}_3$ ) die im HPA-Spektrum nicht beobachtet werden können. Zudem sind bei identischen Messbedingungen die Raman-Intensitäten der Metalloxid-Spektren aufgrund der besseren Raman-Ausbeute und der helleren Farbe der Katalysatorpulver um ein Vielfaches höher, sodass ein potentieller Zerfall der Heteropolysäure über die Raman-Spektren deutlich erkennbar wäre.

Über das Standard-Experiment wurden ferner beide Metalloxide bzgl. ihrer katalytischen Performance vermessen. Hierbei konnte beobachtet werden, dass für Molybdäntrioxid bis  $330\text{ °C}$  kein quantifizierbarer Umsatz detektiert wurde, wohingegen für Vanadiumpentoxid ein Umsatz von ca. 16 % bei  $330\text{ °C}$  stattfand. Hierbei entstanden die Totaloxidaionsprodukte  $\text{CO}_x$  sowie Essigsäure und Methacrylsäure im Selektivitätsverhältnis 6:2:1. Demnach kann für das in dieser Arbeit betrachtete Reaktionssystem bei eine Temperatur von  $330\text{ °C}$  festgehalten werden, dass sich Molybdäntrioxid wie katalytisch inaktives Füllmaterial verhält bzw. Vanadiumpentoxid als Totaloxidaionskatalysator verhält und selektivitätsmindernde Eigenschaften aufweist. Der Zerfall von Heteropolysäuren in die Metalloxide kann im Rahmen des Standard-Experiments über die Raman-Spektren überwacht und bewertet werden. Der vollständige Zerfall der Heteropolysäuren zu den Metalloxiden konnte in den Performance-Messungen jedoch bei keinem Experiment beobachtet werden.

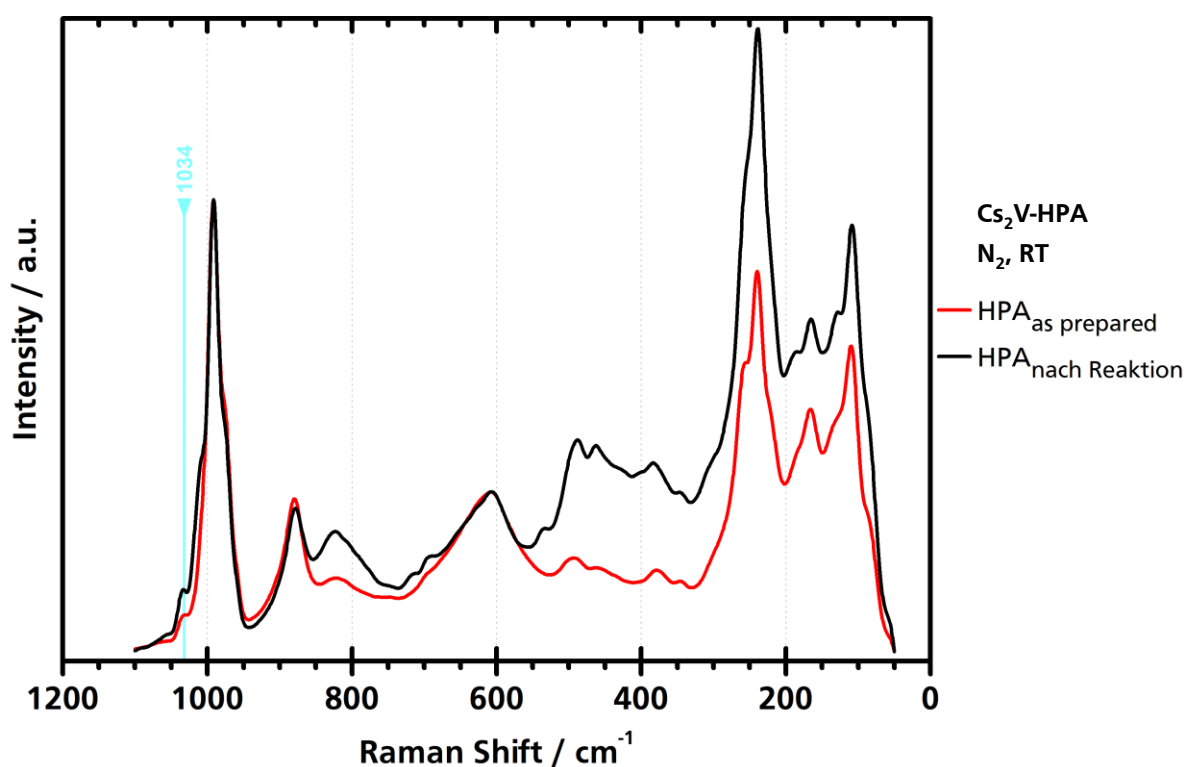
#### 5.1.2.2 Coke-Ablagerungen

Die Bildung von Coke-Ablagerung konnte über *In-situ*-Raman-Spektroskopie bei vielen verschiedenen Reaktions- und Katalysatorsystemen während des Reaktionsverlaufs gezeigt und untersucht werden.<sup>[32, 92, 110, 111]</sup> Für eine Reihe an Versuchen innerhalb dieser Arbeit (siehe **Kapitel 5.1.3**) wurden, sofern Methacrolein im Feedgas enthalten war, in den Raman-Spektren breite Banden im Bereich von  $1300 - 1700\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Diese breiten und unscharfen Coke-Banden lassen sich vermutlich auf Kohlenstoffablagerungen zurückführen, welche die G-Bande bei ca.  $1580\text{ cm}^{-1}$  sowie die D- bzw. D'-Banden bei ca.  $1360$  und  $1620\text{ cm}^{-1}$  hervorrufen. Da sich die Coke-Banden jedoch nicht mit dem charakteristischen Raman-Fingerprint der Heteropolysäuren überlagern, spielen diese lediglich eine untergeordnete Rolle und werden nicht näher betrachtet.

### 5.1.2.3 Vanadylkation ( $\text{VO}^{2+}$ )

Bereits bei den ersten orientierenden Messungen dieser Arbeit konnte die Ausbildung einer Bande bei  $1034\text{ cm}^{-1}$  unter bestimmten Reaktionsbedingungen beobachtet werden (siehe **Kapitel 5.1.1.4**). Diese Bande wird in der Literatur dem Vanadylkation ( $\text{VO}^{2+}$ ) zugeschrieben, das wiederum selbst eine Schlüsselrolle in der HPA-katalysierten Selektivoxidation einzunehmen scheint. [7, 11, 28, 31–33]

Im Rahmen dieser Arbeit konnte diese Bande der Vanadylspezies für vanadiumhaltige Katalysatoren teilweise bereits im „as prepared“-Zustand in kleiner Ausprägung beobachtet werden, spätestens jedoch nach der Reaktion bzw. unter nicht reduktiven Bedingungen ist diese Bande deutlich ausgeprägt, was exemplarisch in **Abbildung 5-6** gezeigt ist.



**Abbildung 5-6:** Raman-Spektren des Standard-Katalysators ( $\text{Cs}_2\text{V-HPA}$ ) bei RT in Stickstoffatmosphäre vor und nach der Reaktion im Zustand „as prepared“ und „nach Reaktion“. Gezeigt wird der signifikante Wellenzahlbereich von 50 –  $1100\text{ cm}^{-1}$  bei normierter Intensität ( $990\text{ cm}^{-1}$ ).

Zum besseren Verständnis bzgl. der Entstehung und Bedeutung dieser Bande wurden systematisch verschiedene weitere Versuche im Rahmen der Arbeit durchgeführt. Deren Ergebnisse werden im nächsten Kapitel detailliert behandelt und diskutiert (siehe **Kapitel 5.1.3**). Die spektroskopischen und katalytischen Beobachtungen rund um diese Vanadylspezies spielen eine zentrale Rolle in dieser Arbeit.

### 5.1.3 Einfluss verschiedener Feedgas-Kompositionen auf den HPA-Katalysator

Nachdem im vorherigen Kapitel 5.1.2 die allgemeinen Beobachtungen bzgl. der aufgezeichneten Spektren vorgestellt wurden (überwiegend *Ex-situ*-Spektren) soll das Potential der *In-situ*-Methodik genutzt werden, um den Einfluss der verschiedenen Reaktionsbedingungen auf den HPA-Katalysator im Detail näher zu untersuchen.

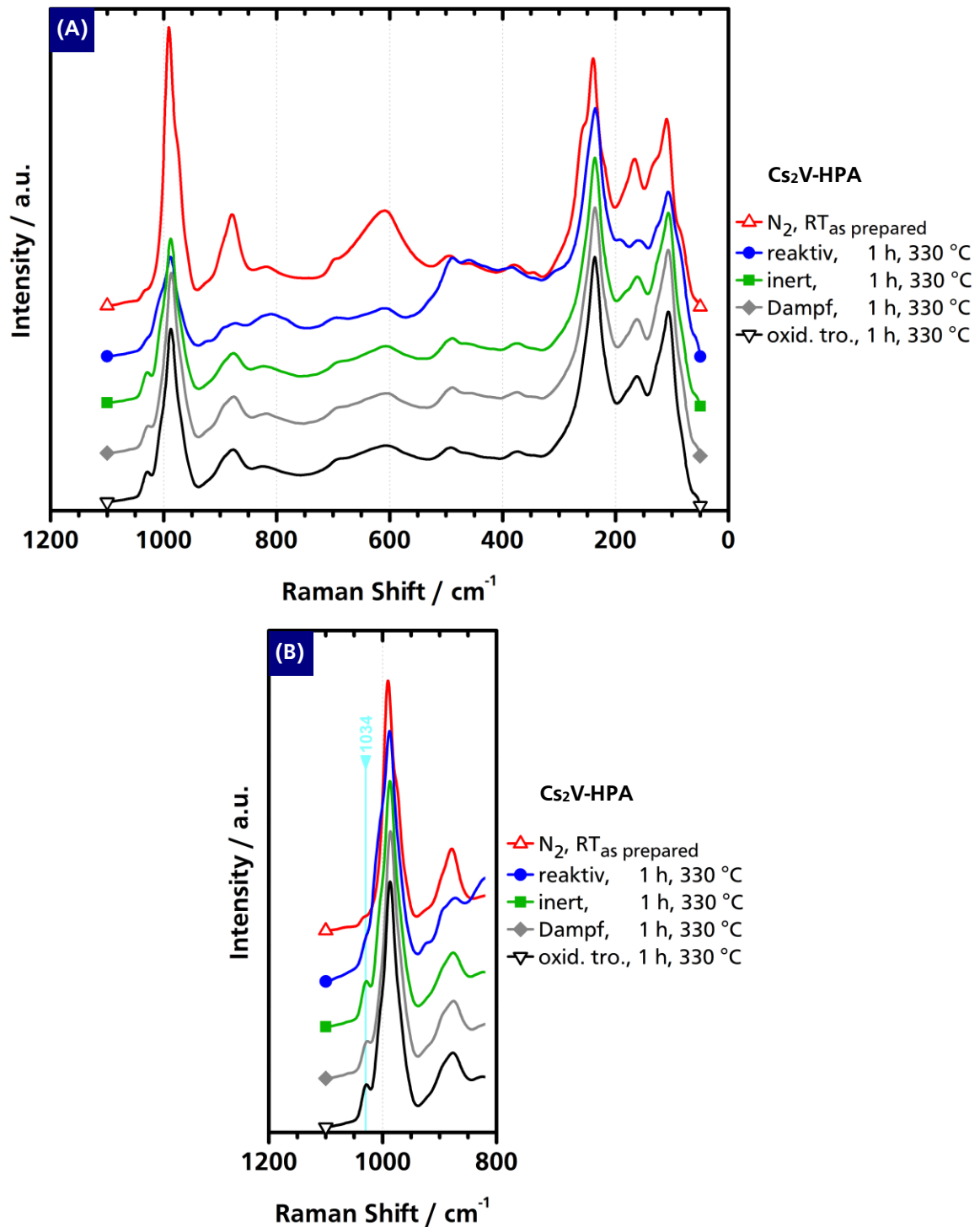
Da das Feedgas im Standard-Experiment vier Komponenten enthält, überlagern sich mehrere Effekte, sodass zusätzlich zu den beiden Extremen, inertes Feedgas (100 % (L L<sup>-1</sup>) N<sub>2</sub>) und reaktives Feedgas (5 % (L L<sup>-1</sup>) MAC; 10 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub>; 7 % (L L<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O; 78 % (L L<sup>-1</sup>) N<sub>2</sub>) auch die Einzelbeiträge untersucht wurden, welche in der **Tabelle 5-5** zusammengefasst sind. Die Präsenz von Wasser im Feedgas wurde für dieses Reaktions- bzw. Katalysatorsystem bereits in anderen Arbeiten untersucht.<sup>[7, 11, 19, 31, 35, 61, 87, 106, 112]</sup> Daher wurden hierzu ebenfalls Untersuchungen gemacht, um etwaige Strukturveränderungen und Einflüsse über die Raman-Spektren beobachten zu können. Der Einsatz von Wasserstoff als kohlenstofffreies Katalysator-Reduktionsmittel (Sauerstoffabbau) wurde ebenfalls untersucht.

**Tabelle 5-5:** Übersicht der verschiedenen untersuchten Feedgas-Zusammensetzungen.

Feedgas-Zusammensetzung	O <sub>2</sub> / % (L L <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> O / % (L L <sup>-1</sup> )	MAC / % (L L <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> / % (L L <sup>-1</sup> )	N <sub>2</sub> / % (L L <sup>-1</sup> )
inert	-	-	-	-	100
Dampf	-	7	-	-	93
oxidativ trocken	10	-	-	-	90
oxidativ (mit H <sub>2</sub> O)	10	7	-	-	83
reduktiv	-	-	-	100	-
reaktiv (Standard-Experiment)	10	7	5	-	78

#### 5.1.3.1 Einfluss von Stickstoff, Sauerstoff und Wasser im Feedgas

In einem ersten Versuch wurden die Einzelbeiträge von Stickstoff, Sauerstoff und Wasser im Feedgas auf einen Standard-Katalysator (Cs<sub>2</sub>V-HPA) in einem Standard-Experiment untersucht. Hierzu wurden stets jeweils 100 mg frischer Katalysator eingesetzt und das Temperaturprofil analog des Standard-Experiments gefahren, jedoch kamen nur die jeweiligen Einzelkomponenten alleinig zum Einsatz. Die gemessenen Raman-Spektren sind in **Abbildung 5-7** dargestellt und zur besseren Orientierung ist zusätzlich ein *Ex-situ*-Raman-Spektrum des Katalysators im „as prepared“-Zustand (rote Datenpunkte) sowie ein *In-situ*-Raman-Spektrum gezeigt, das unter dem gewohnten reaktiven Feedgas aufgezeichnet wurde (blaue Datenpunkte).



**Abbildung 5-7:** (A) Raman-Spektren des Standard-Katalysators (Cs<sub>2</sub>V-HPA) während der Feedgas-Variationen bei 330 °C nach einer Stunde. Gezeigt wird nur der signifikante Wellenzahlbereich von 50 – 1100  $\text{cm}^{-1}$  bei normierter Intensität (238  $\text{cm}^{-1}$ ) in einer gestapelten Darstellung. (B) Vergrößerung des Wellenzahlbereichs von 800 – 1100  $\text{cm}^{-1}$  bei normierter Intensität (990  $\text{cm}^{-1}$ ) zur Verdeutlichung der entstehenden Bande bei 1034  $\text{cm}^{-1}$  im Spektrum.

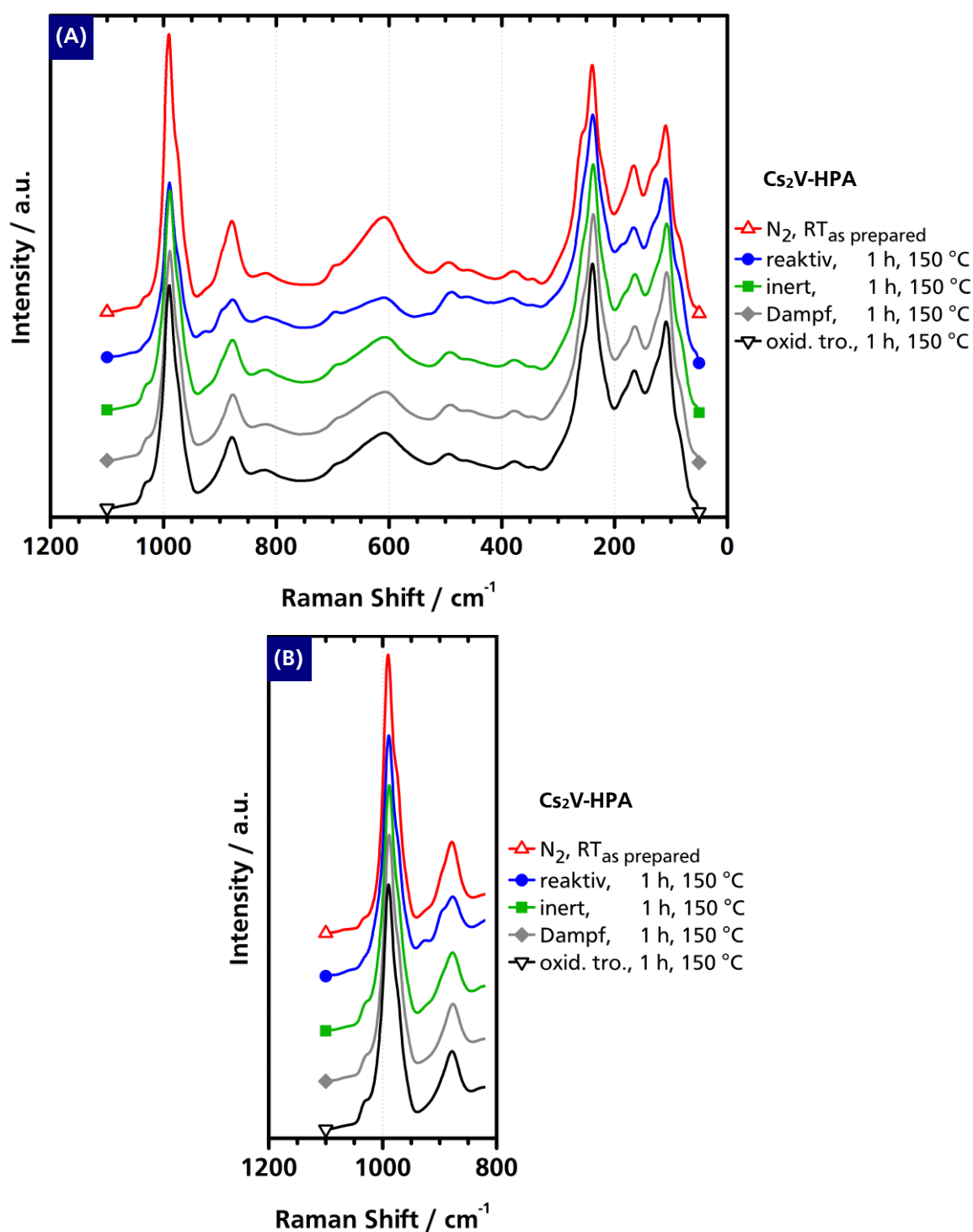
---

Es zeigt sich, dass für das reaktive Feedgas keine Bande bei  $1034\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Umgekehrt verhält es sich für die anderen drei Feedgas-Zusammensetzungen (inert, dampfhaltig, oxidativ trocken) bzgl. dieser Bande, da diese in allen drei Spektren deutlich beobachtet werden kann. Die Raman-Spektren für die letzteren drei Feedgas-Zusammensetzungen unterscheiden sich gegenüber dem *Ex-situ*-Spektrum „as prepared“ lediglich um die Bande bei  $1034\text{ cm}^{-1}$ , die sich der Vanadylspezies zuordnen lässt.

Im übrigen Wellenzahlbereich zwischen  $200 - 1000\text{ cm}^{-1}$  werden keine weiteren Veränderungen beobachtet und der charakteristische Raman-Fingerprint des HPA-Katalysators ist durchgängig vorhanden. Die Banden bei  $878\text{ cm}^{-1}$  und  $608\text{ cm}^{-1}$  (verbrückende und eckenverknüpfende Sauerstoffatome) verlieren bei  $330\text{ °C}$  lediglich etwas an Intensität, was jedoch ein Indiz dafür sein könnte, dass sich sog. lakunäre Strukturen im Keggin-Anion ausbilden und partielle Umlagerungen stattfinden unter Defektausbildung. Hierbei wandert freigesetztes Vanadium als Vanadylkation in die Sekundärstruktur des Keggin-Anions und belegt die vakanten kationischen Stellen, die aufgrund des Verlustes von konstitutionellem Wasser auftreten.<sup>[7, 8, 28, 61]</sup> Letzteres hat zur Folge, dass im Falle der nicht-reaktiven Feedgase die Vanadylspezies über ihre Bande bei  $1034\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden kann. Diese beiden Banden konnten erst für hohe Temperaturen ( $330\text{ °C}$ ) beobachtet werden, während bei moderaten Temperaturen ( $150\text{ °C}$ ) noch keine Ausbildung beobachtet werden konnte, was in **Abbildung 5-8** ersichtlich wird.

Mit dem reaktiven Feedgas gehen auch ein niedriger Oxidationsgrad bzw. ein höherer Reduktionsgrad des Katalysators einher. Dies spiegelt sich darin wider, dass für dieses Feedgas die schwächsten Bandenintensitäten für die außenliegenden Sauerstoff-Spezies ( $O_t = 990\text{ cm}^{-1}$ ,  $O_b = 878\text{ cm}^{-1}$  und  $O_e = 608\text{ cm}^{-1}$ , blaue Datenpunkte) beobachtet werden können.

Insgesamt decken sich die Ergebnisse aus dieser Versuchsreihe mit den ersten Beobachtungen aus den orientierenden Messungen (**Kapitel 5.1.1.4**) bzgl. der Tatsache, dass die verschiedenen Komponenten im reaktiven Feedgas des Standard-Experiments eine Reihe von überlagernden Effekten auf die Raman-Spektren mit sich bringen. Zur weiteren Abklärung der Bande bei  $1034\text{ cm}^{-1}$  und der Systematik ihres Vorhandenseins wurden weitere zyklische Feedgas-Versuche durchgeführt, die nachfolgend vorgestellt werden.

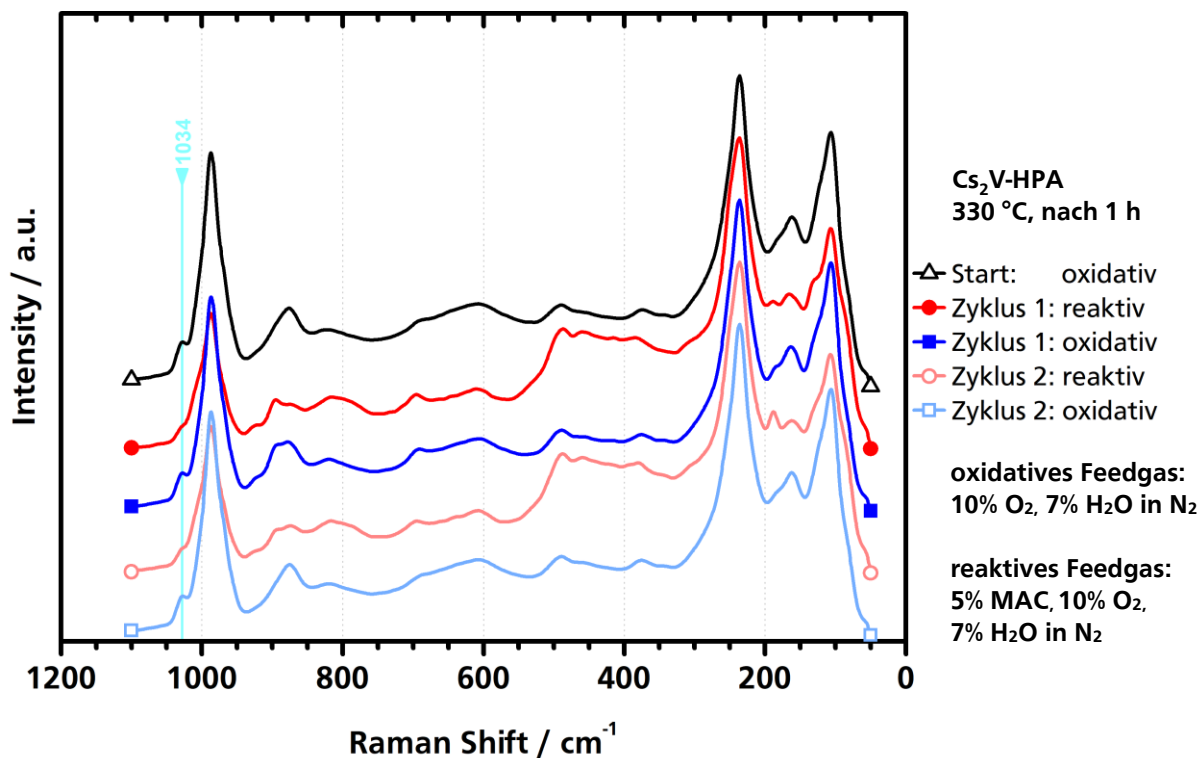


**Abbildung 5-8:** (A) Raman-Spektren des Standard-Katalysators (Cs<sub>2</sub>V-HPA) während der Feedgas-Variationen bei 150 °C nach einer Stunde. Gezeigt wird nur der signifikante Wellenzahlbereich von 50 – 1100  $\text{cm}^{-1}$  bei normierter Intensität (238  $\text{cm}^{-1}$ ) in einer gestapelten Darstellung. (B) Vergrößerung des Wellenzahlbereichs von 800 – 1100  $\text{cm}^{-1}$  bei normierter Intensität (990  $\text{cm}^{-1}$ ). Die Bande bei 1034  $\text{cm}^{-1}$  ist im direkten Vergleich mit **Abbildung 5-7 (B)** allenfalls als kleine Schulter sichtbar bei 150 °C.

### 5.1.3.2 Alternierende oxidative und reaktive Feedgas-Zusammensetzung

Um die Systematik bzgl. der Ausbildung der Bande  $1034\text{ cm}^{-1}$  näher zu untersuchen und die Reversibilität oxidativer und reaktiver Einflüsse auf den Katalysator besser zu verstehen, wurden Experimente mit alternierenden Feedgas-Zusammensetzungen durchgeführt. Anhand der vorherig beschriebenen Untersuchungen kann postuliert werden, dass für oxidative Bedingungen die Bande bei  $1034\text{ cm}^{-1}$  präsent sein muss.

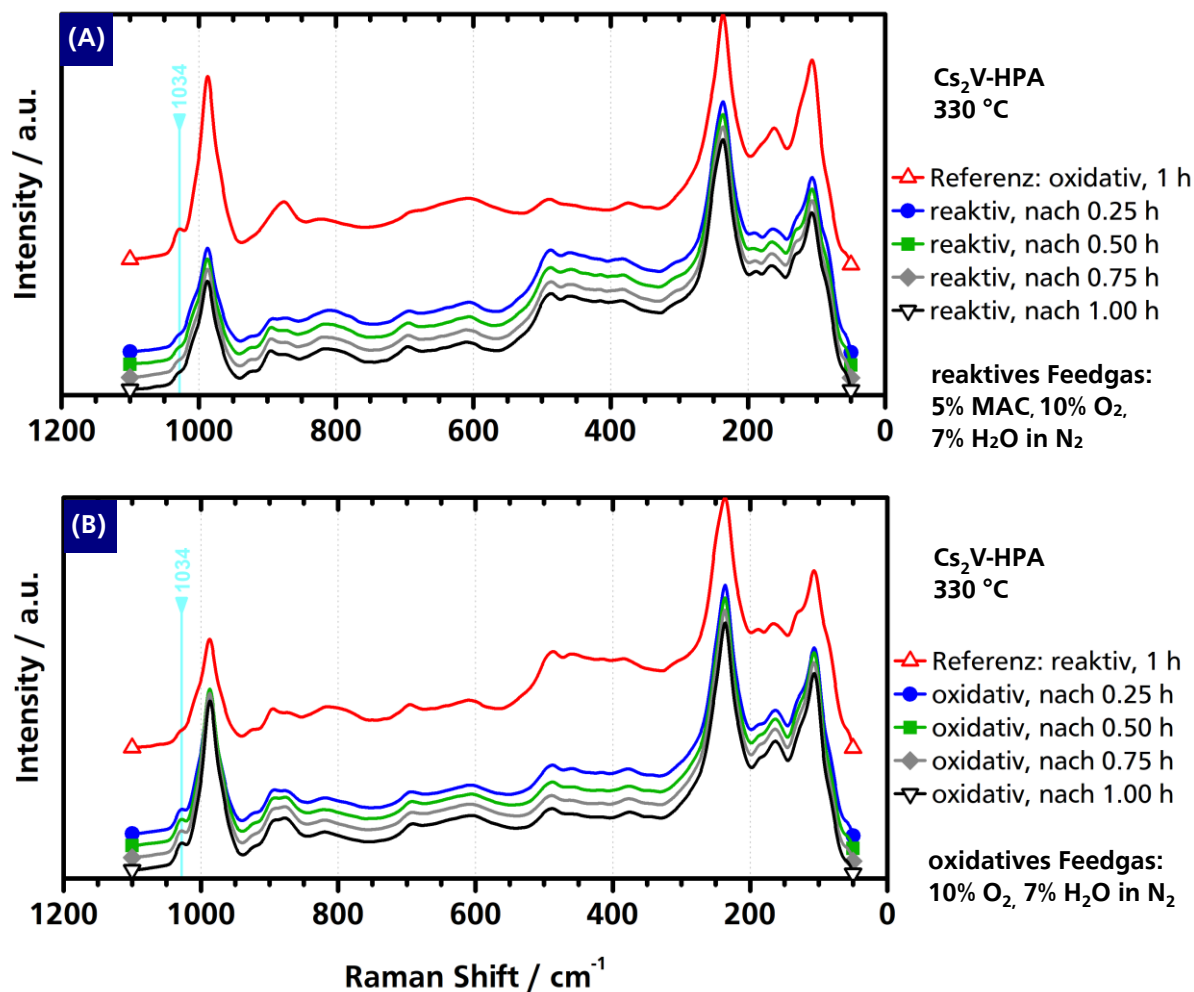
Für diesen Versuch wurde 100 mg frischer Standard-Katalysator ( $\text{Cs}_2\text{V-HPA}$ ) eingesetzt und zunächst in Analogie zum Standard-Experiment mit identischem Temperaturprofil auf  $330\text{ °C}$  erwärmt und für eine Stunde unter oxidativem Feedgas (10 % ( $\text{L L}^{-1}$ )  $\text{O}_2$ ; 7 % ( $\text{L L}^{-1}$ )  $\text{H}_2\text{O}$  in Stickstoff) vorbehandelt. Hierauf wurde bei  $330\text{ °C}$  für eine Stunde das reaktive (Standard-)Feedgas dosiert und unmittelbar darauf wieder für eine Stunde auf die oxidative Feedgas-Zusammensetzung umgeschaltet. Ausgehend von dem oxidierten Ausgangszustand wurde somit dieser alternierende Zyklus aus reaktivem und oxidativem Feedgas insgesamt zweimal durchgeführt. Die gemessenen Raman-Spektren sind in **Abbildung 5-9** dargestellt.



**Abbildung 5-9:** Raman-Spektren des Standard-Katalysators ( $\text{Cs}_2\text{V-HPA}$ ) während alternierender Feedgas-Zusammensetzungen (reaktiv/oxidativ) ausgehend von einem hochoxidierten Zustand bei  $330\text{ °C}$  nach einer Stunde. Gezeigt wird nur der signifikante Wellenzahlbereich von  $50 - 1100\text{ cm}^{-1}$  bei normierter Intensität ( $238\text{ cm}^{-1}$ ) in einer gestapelten Darstellung.



Wie bereits aus den vorangegangenen Untersuchungen postuliert, wird die Bande bei  $1034\text{ cm}^{-1}$  nur unter den nicht-reaktiven Bedingungen beobachtet. Das Aufwachsen bzw. die Rückbildung verläuft vollständig, da bereits in den Spektren nach 15 Minuten des neuen Feedgases die Bande entsteht bzw. verschwindet (siehe **Abbildung 5-10**). Das deutet darauf hin, dass sowohl die partielle Reduktion durch Methacrolein im Falle des reaktiven Feedgas, als auch die Reoxidation durch Sauerstoff im Falle des oxidativen Feedgases bei  $330\text{ °C}$  reversibel verlaufen.



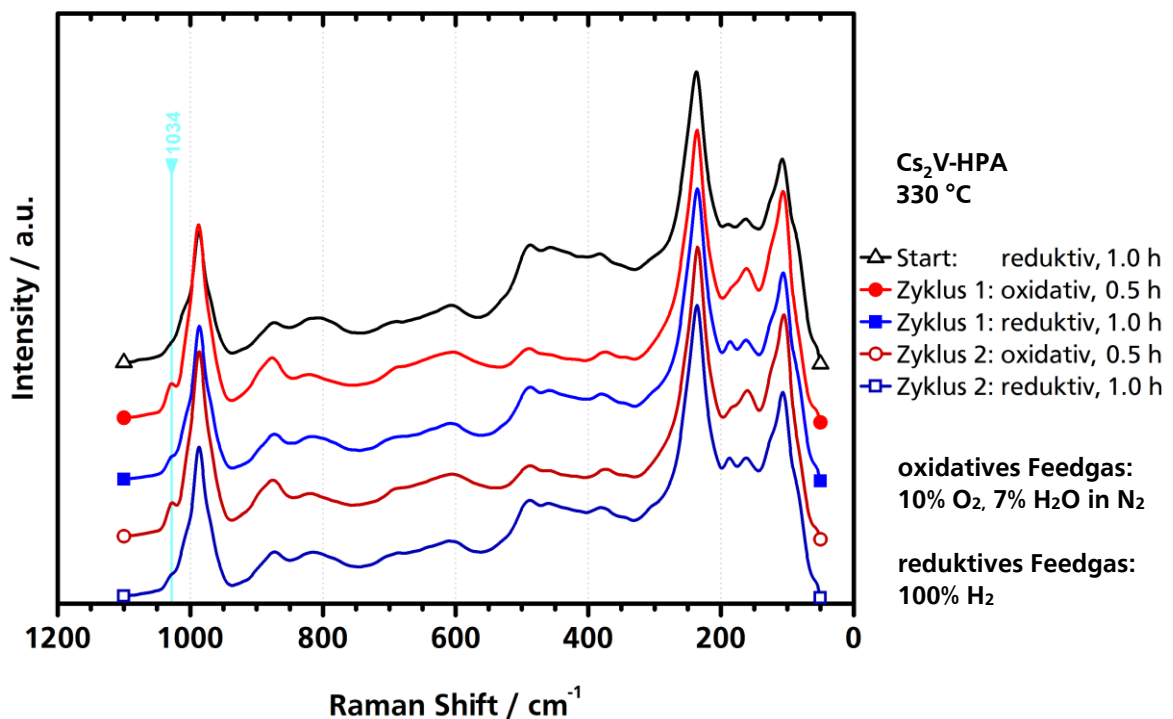
**Abbildung 5-10:** Zeitliche Veränderung der Raman-Spektren des Standard-Katalysators ( $\text{Cs}_2\text{V-HPA}$ ) während alternierender Feedgas-Zusammensetzungen (reaktiv/oxidativ) bei  $330\text{ °C}$ . Gezeigt wird der signifikante Wellenzahlbereich von  $50 - 1100\text{ cm}^{-1}$  bei normierter Intensität ( $238\text{ cm}^{-1}$ ).  
**(A)** Zeitlicher Verlauf der Reduktion des Katalysators mittels reaktivem Feedgas im 15-Minuten-Takt. Die Bande bei  $1034\text{ cm}^{-1}$  bildet sich zurück.  
**(B)** Zeitlicher Verlauf der Reoxidation des Katalysators mittels oxidativem Feedgas im 15-Minuten-Takt. Die Bande bei  $1034\text{ cm}^{-1}$  bildet sich aus.

---

Diese spektroskopischen Beobachtungen deuten darauf hin, dass im Zuge der Selektivoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure der Sauerstoff der Vanadylspezies ( $\text{VO}^{2+}$ ) eine spezielle Rolle einzunehmen scheint. Unter reaktivem Feedgas wird unter Rückbildung der Bande bei  $1034\text{ cm}^{-1}$  (d.h. Verminderung der Vanadylkationen) Sauerstoff aus dem Katalysator ausgebaut. Zusätzlich wird durch den Sauerstoffverbrauch (d.h. zunehmender Reduktionsgrad) die Intensität der Banden bei  $990\text{ cm}^{-1}$  geschwächt. Bei Abwesenheit von Methacrolein (Reduktionsmittel) und unter oxidativem Feedgas werden die Sauerstofffehlstellen im Katalysator wieder aufgefüllt und reoxidiert. Hierdurch entstehen wieder Vanadylkationen, sodass die Ausbildung der Bande bei  $1034\text{ cm}^{-1}$  beobachtet wird. Die Reoxidation muss auch während der Reaktion stattfinden, da andernfalls abnehmender Umsatz beobachtet werden müsste, jedoch scheint die Population der Vanadylspezies während reaktivem Feedgas so gering zu sein, dass die Bande bei  $1034\text{ cm}^{-1}$  allenfalls als kleine Schulter, jedoch nicht deutlich als Peak ausgebildet wird. Aus diesen wichtigen Erkenntnissen resultieren weitere Fragestellungen, weshalb weitere Feedgas-Zusammensetzungsexperimente durchgeführt wurden.

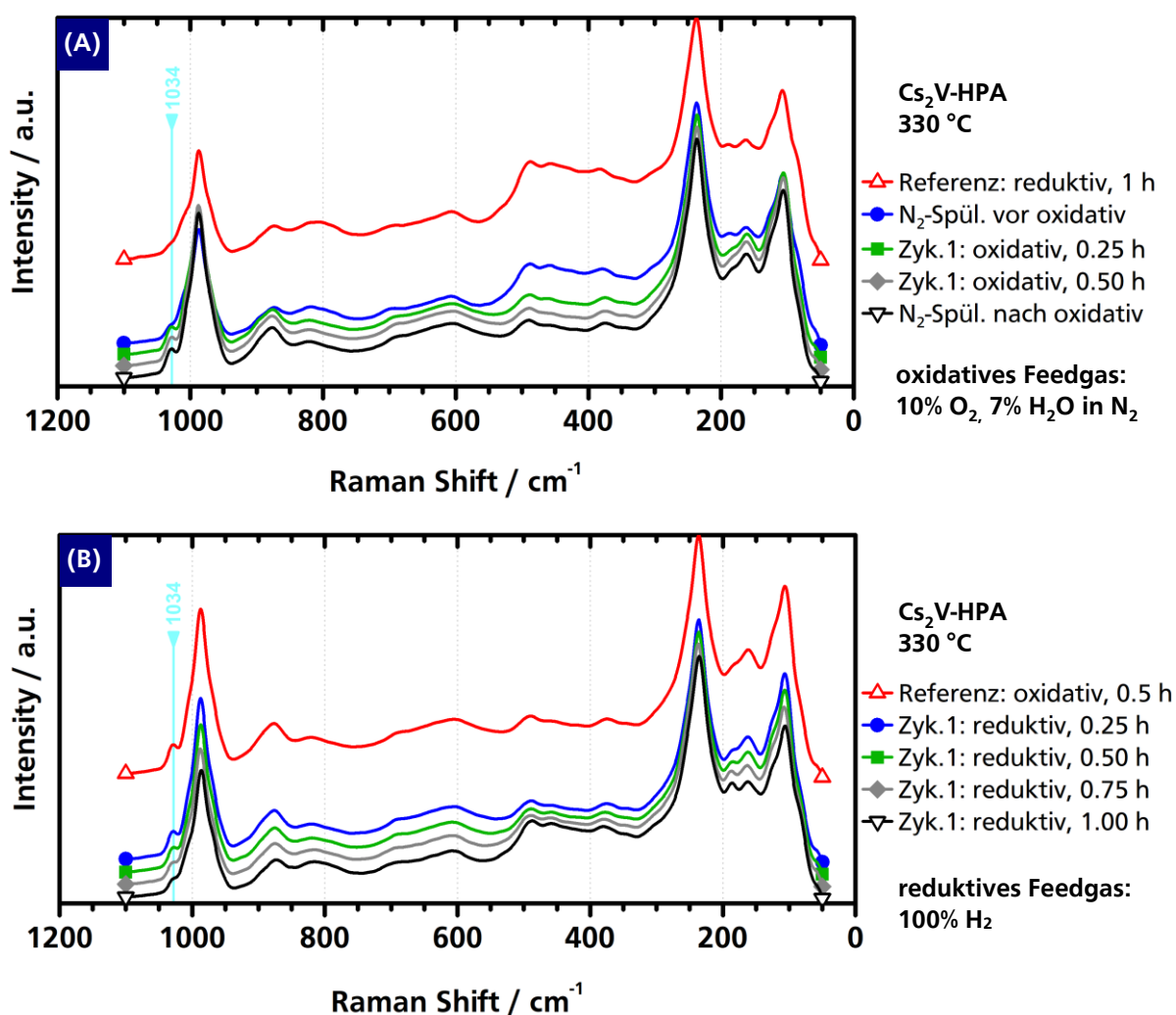
### 5.1.3.3 Alternierende reduktive und oxidative Feedgas-Zusammensetzung

Um den Sauerstoffverbrauch des HPA-Katalysatorsystems näher zu verstehen, wurde in Analogie zum vorherigen Experiment eine weitere alternierende Feedgas-Zusammensetzung untersucht. Hierbei wurde für diese Versuche im Gegensatz zum vorangegangenen Kapitel ein reduzierter Ausgangszustand des Katalysators eingestellt und ein nicht kohlenstoffhaltiges Reduktionsmittel in Form von Wasserstoff eingesetzt, um auch hinsichtlich der Coke-Bandenausbildung weitere Erkenntnisse zu gewinnen. Für diesen Versuch wurde 100 mg frischer Standard-Katalysator ( $\text{Cs}_2\text{V-HPA}$ ) eingesetzt und zunächst in Analogie zum Standard-Experiment mit identischem Temperaturprofil auf  $330^\circ\text{C}$  erwärmt und für eine Stunde unter reduktivem Feedgas ( $100\% (\text{L L}^{-1}) \text{H}_2$ ) vorbehandelt. Hierauf wurde für 15 Minuten mit Stickstoff gespült und bei  $330^\circ\text{C}$  für 30 Minuten oxidatives Feedgas ( $10\% (\text{L L}^{-1}) \text{O}_2$ ;  $7\% (\text{L L}^{-1}) \text{H}_2\text{O}$  in Stickstoff) dosiert. Unmittelbar darauf wurde erneut für 15 Minuten mit Stickstoff gespült und wieder für eine Stunde das reduktive Feedgas gefahren. Ausgehend von dem reduzierten Ausgangszustand wurde somit dieser alternierende Zyklus aus oxidativem und reduktivem Feedgas mit Stickstoffspülgängen insgesamt zweimal durchgeführt. Die Raman-Spektren sind in **Abbildung 5-11** und **Abbildung 5-12** dargestellt.



**Abbildung 5-11:** Raman-Spektren des Standard-Katalysators ( $\text{Cs}_2\text{V-HPA}$ ) während alternierender Feedgas-Zusammensetzungen (oxidativ/reduktiv) ausgehend vom hochreduzierten Zustand bei  $330^\circ\text{C}$ . Gezeigt wird nur der signifikante Wellenzahlbereich von  $50 - 1100 \text{ cm}^{-1}$  bei normierter Intensität ( $238 \text{ cm}^{-1}$ ) in einer gestapelten Darstellung.

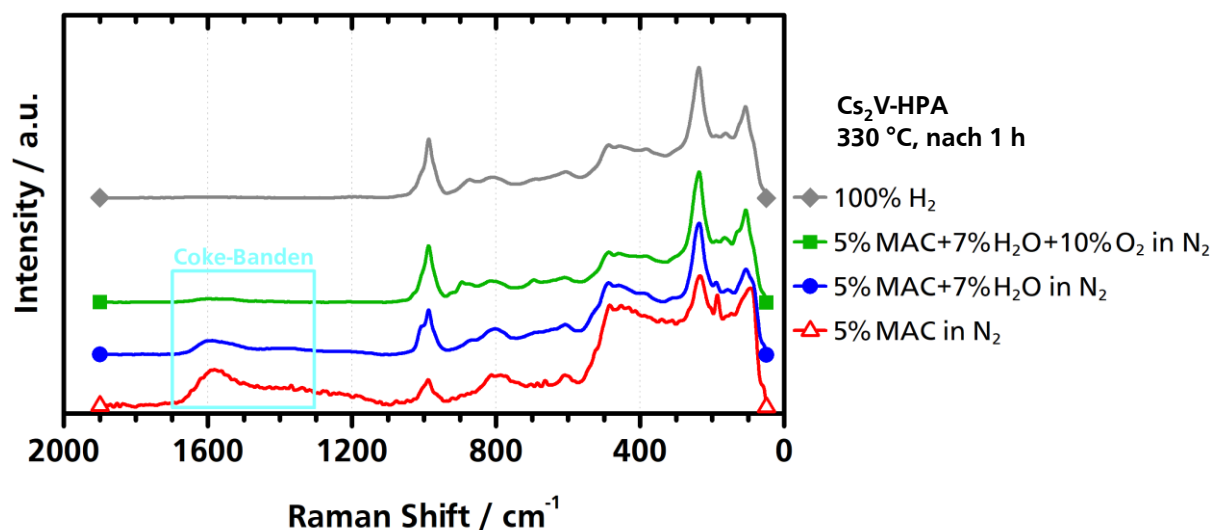
Auch mit reduktivem Feedgas (anstelle von reaktivem Feedgas) wird die Bande bei  $1034\text{ cm}^{-1}$  nur unter den nicht-reduktiven Bedingungen beobachtet. Die Reoxidation verläuft vollständig und wird bereits im Spektrum nach 15 Minuten unter oxidativem Feedgas dadurch gekennzeichnet, dass die Bande bei  $1034\text{ cm}^{-1}$  ausgebildet wird. Die Umwandlungen sind hierbei reversibel und anhand der spektroskopischen Beobachtungen werden identische Sauerstoffatome aus dem Keggin-Anion verbraucht, da für beide Reduktionsmittel ( $\text{H}_2$  und MAC) die gleiche Bande an Intensität verliert. Der Verbrauch von Sauerstoffatomen scheint über die Reduktion mit Wasserstoff deutlich langsamer zu sein (siehe **Abbildung 5-12 (B)**) als die Reduktion mit MAC (siehe **Abbildung 5-10 (A)**).



**Abbildung 5-12:** Zeitliche Veränderung der Raman-Spektren des Standard-Katalysators ( $\text{Cs}_2\text{V-HPA}$ ) während alternierender Feedgas-Zusammensetzungen (oxidativ/reduktiv) bei  $330\text{ °C}$ . Gezeigt wird der signifikante Wellenzahlbereich von  $50 - 1100\text{ cm}^{-1}$  bei normierter Intensität ( $238\text{ cm}^{-1}$ ).  
**(A)** Zeitlicher Verlauf der Reoxidation des Katalysators mittels oxidativem Feedgas. Die Bande bei  $1034\text{ cm}^{-1}$  bildet sich zügig aus und ist bereits nach 15 Minuten voll ausgeprägt.  
**(B)** Zeitlicher Verlauf der Reduktion des Katalysators mittels reduktivem Feedgas im 15-Minuten-Takt. Die Bande bei  $1034\text{ cm}^{-1}$  nimmt langsam ab und verschwindet erst nach einer Stunde.

Der langsamere Sauerstoffausbau ist insofern bemerkenswert, da die Konzentration an Reduktionsmittel im Falle des reduktiven Feedgases (100 % (L L<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>) um ein Vielfaches höher ist als für das reaktive Feedgas (5 % (L L<sup>-1</sup>) MAC), bei gleichzeitiger Abwesenheit von Sauerstoffquellen (Sauerstoff/Wasser). Folglich ist, bei Verwendung des vorliegenden HPA-Katalysators, Wasserstoff gegenüber MAC bei 330 °C das schlechter zu aktivierende Reduktionsmittel. Hinsichtlich der unterschiedlichen Bindungsenergien ( $\Delta H_{H-H} = 436 \text{ kJ mol}^{-1}$  vs.  $\Delta H_{R-CO-H(Aldehyd)} = 364 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) erscheint diese spektroskopische Beobachtung plausibel.<sup>[113]</sup>

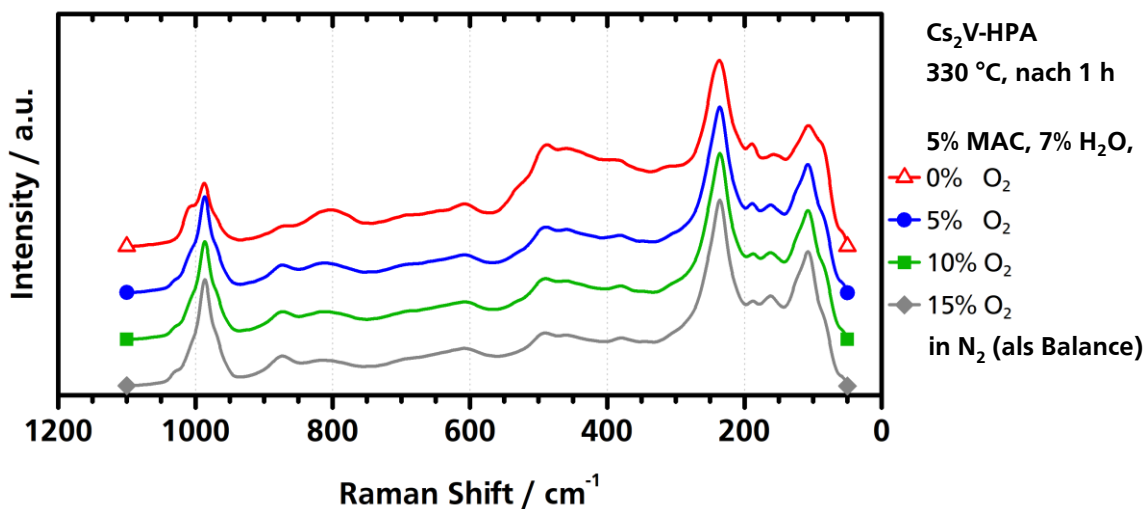
Weiterhin konnte beim Einsatz von Wasserstoff als Reduktionsmittel, aufgrund der Abwesenheit von Kohlenstoffquellen, wie erwartet keine Coke-Bildung beobachtet werden (siehe **Abbildung 5-13**, graue Datenpunkte). Vergleichend dazu, sind in dieser Abbildung weitere Raman-Spektren unter verschiedenen MAC-haltigen Feedgasen gezeigt. Alle Spektren wurden hierbei an einem Standard-Katalysator (Cs<sub>2</sub>V-HPA) bei 330 °C nach einer Stunde der jeweiligen Feedgas-Zusammensetzung aufgezeichnet. Es zeigt sich, dass die Coke-Bildung bei identischem MAC-Anteil von 5 % (L L<sup>-1</sup>) für abnehmendes Reoxidationsvermögen im Feedgas ansteigt. Während im reaktiven Feedgas Coke-Ablagerungen über den Sauerstoff verbrannt werden können (moderate Ausprägung der Coke-Bande), wird bei absoluter Abwesenheit von Sauerstoffquellen (Sauerstoff/Wasser) im Feedgas der Katalysator deutlich stärker verkocht. (starke Ausprägung der Coke Bande).



**Abbildung 5-13:** Raman-Spektren von Standard-Katalysatoren (Cs<sub>2</sub>V-HPA) bei unterschiedlichen Feedgas-Zusammensetzungen (100 % Wasserstoff und verschiedene MAC-haltig) bei 330 °C. Gezeigt wird ein erweiterter Wellenzahlbereich von 50 – 1900 cm<sup>-1</sup> bei normierter Intensität (238 cm<sup>-1</sup>). Die Coke-Banden im Wellenzahlbereich von 1300 - 1700 cm<sup>-1</sup> lassen sich nur für MAC-haltige Feedgas-Zusammensetzungen beobachten und sind umso intensiver, je geringer das Reoxidationsvermögen der Feedgas-Zusammensetzung ist.

#### 5.1.3.4 Einfluss der Sauerstoff-Konzentration

Zum tieferen Verständnis über den Einfluss des Sauerstoff-Anteils im Feedgas und der damit beeinflussten Reoxidation des Katalysators wurde eine Versuchsreihe mit variierenden Sauerstoff-Konzentrationen im Bereich von 0 – 15 % (L L<sup>-1</sup>) durchgeführt. Hierzu wurden bei jedem Versuch jeweils frische 100 mg des Standard-Katalysators (Cs<sub>2</sub>V-HPA) eingesetzt und mit dem Standard-Experiment vermessen, wobei die Sauerstoff-Anteile im Feedgas verändert wurden. Die Mehr- bzw. Mindermenge an Sauerstoff gegenüber dem Standard-Feedgas wurde dabei mit Stickstoff ausgeglichen, damit die Anteile von 5 % (L L<sup>-1</sup>) MAC und 7 % (L L<sup>-1</sup>) Wasser stets konstant blieben. Die Raman-Spektren hierfür sind in **Abbildung 5-14** gezeigt, jedoch lässt sich keine signifikante Änderung beobachten. Der charakteristische HPA-Raman-Fingerprint bleibt für alle Versuchsreihen sichtbar und es werden keine Desaktivierungsprodukte beobachtet. Selbst für den Versuch, bei dem kein Sauerstoff dosiert wurde konnte trotz Methacrolein im Feedgas kein Zerfall der HPA-Struktur beobachtet werden, sondern lediglich eine verminderte Bandenintensitäten der verschiedenen Metall-Sauerstoff-Spezies. Die zugehörigen Performancewerte zu dieser Versuchsreihe sind in **Tabelle 5-6** zusammengefasst.



**Abbildung 5-14:** Raman-Spektren des Standard-Katalysators (Cs<sub>2</sub>V-HPA) bei variierenden Feedgas-Zusammensetzungen (0 – 15 % Sauerstoff, 5 % MAC, 7 % Wasser in Stickstoff) bei 330 °C nach einer Stunde. Gezeigt wird der signifikante Wellenzahlbereich von 50 – 1100 cm<sup>-1</sup> bei normierter Intensität (238 cm<sup>-1</sup>) in einer gestapelten Darstellung.

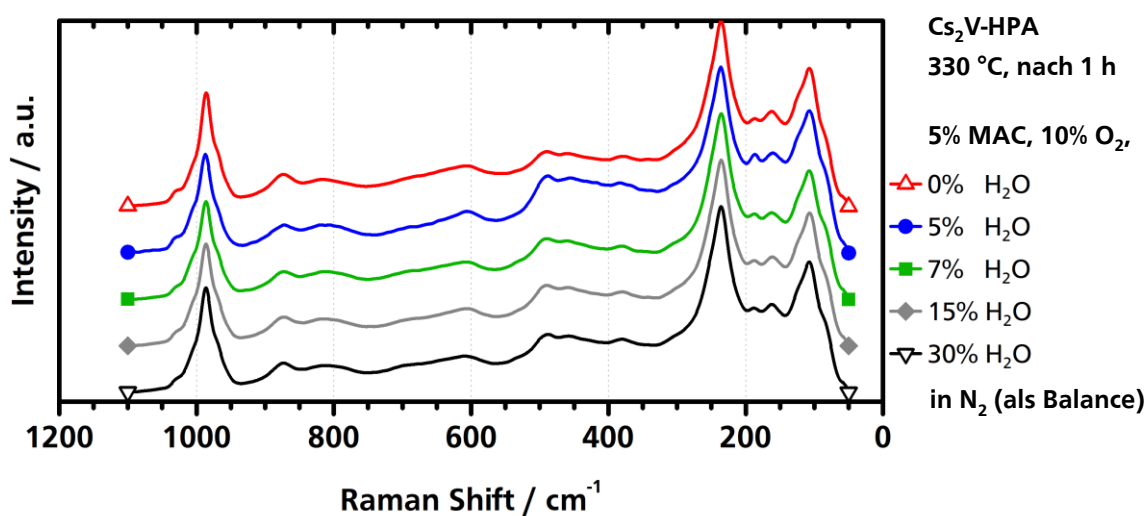
**Tabelle 5-6:** Übersicht über die Katalysatorperformancewerte für die Variation des Sauerstoff-Anteils im Feedgas im Bereich von 0 – 15 % (L L<sup>-1</sup>) O<sub>2</sub> im Standard-Experiment (330 °C, 2 h) mit Standard-Katalysator.

Nr.	Standard-Katalysator	Charge	O <sub>2</sub> -Anteil im Feedgas / % (L L <sup>-1</sup> )	U <sub>MAC</sub> / %	S <sub>MAS</sub> / %	S <sub>ES</sub> / %	A <sub>MAS</sub> / %	A <sub>ES</sub> / %
8	Cs <sub>2</sub> V-HPA	E	0	<2	-	-	-	-
9	Cs <sub>2</sub> V-HPA	E	5	13	62	8	8	1
10	Cs <sub>2</sub> V-HPA	E	10	14	68	8	10	1
11	Cs <sub>2</sub> V-HPA	E	15	16	66	7	10	1

Die Performancewerte zeigen einen stetigen Anstieg bzgl. des Umsatzes an Methacrolein mit steigendem Sauerstoff-Anteil. Diese Beobachtung wurde bereits in anderen Arbeiten gezeigt, da Katalysatoren mit hohem Oxidationsgrad aktiver sind, jedoch hierfür ab einem ausgeprägt hohen Oxidationsgrad auch mehr zur Totaloxidation neigen.<sup>[17, 100, 106]</sup> Schlussendlich stellt die Konzentration an Sauerstoff von 10 % (L L<sup>-1</sup>) im Standard-Feedgas einen guten Kompromiss dar, da sowohl ausreichend Aktivität als auch eine gute Selektivität bzgl. Methacrylsäure vorhanden sind. Eine weitere Steigerung der Sauerstoff-Konzentration wurde aus sicherheitstechnischen Gründen nicht weiter untersucht.

### 5.1.3.5 Einfluss der Wasser-Konzentration

Aufgrund der besonderen Rolle, die Wasser in diesem Reaktionssystem einnimmt, wurde eine Versuchsreihe mit variierenden Wasser-Konzentrationen im Bereich von 0 – 30 % (L L<sup>-1</sup>) durchgeführt. Hierzu wurden bei jedem Versuch jeweils frische 100 mg des Standard-Katalysators (Cs<sub>2</sub>V-HPA) eingesetzt und mit dem Standard-Experiment vermessen, wobei die Wasser-Anteile im Feedgas verändert wurden. Die Mehr- bzw. Mindermenge an Wasser gegenüber dem Standard-Feedgas wurde dabei mit Stickstoff ausgeglichen, damit die Anteile von 5 % (L L<sup>-1</sup>) MAC und 10 % (L L<sup>-1</sup>) Sauerstoff stets konstant blieben. Die Raman-Spektren hierfür sind in **Abbildung 5-15** gezeigt, jedoch sehen alle Spektren qualitativ identisch aus und zeigen selbst in den beiden Extremfällen 0 % (L L<sup>-1</sup>) und 30 % (L L<sup>-1</sup>) Wasser keine signifikanten Unterschiede. Die Performancewerte sind in **Tabelle 5-7** zusammengefasst.



**Abbildung 5-15:** Raman-Spektren des Standard-Katalysators (Cs<sub>2</sub>V-HPA) bei variierenden Feedgas-Zusammensetzungen (0 – 30 % Wasser, 5 % MAC, 10 % Sauerstoff in Stickstoff) bei 330 °C nach einer Stunde. Gezeigt wird der signifikante Wellenzahlbereich von 50 – 1100 cm<sup>-1</sup> bei normierter Intensität (238 cm<sup>-1</sup>) in einer gestapelten Darstellung.



**Tabelle 5-7:** Übersicht über die Katalysatorperformancewerte für die Variation des Wasser-Anteils im Feedgas im Bereich von 0 – 30 % (L L<sup>-1</sup>) H<sub>2</sub>O im Standard-Experiment (330 °C, 2 h) mit Standard-Katalysator.

Nr.	Standard-Katalysator	Charge	H <sub>2</sub> O-Anteil im Feedgas / % (L L <sup>-1</sup> )	$U_{MAC}$ / %	$S_{MAS}$ / %	$S_{ES}$ / %	$A_{MAS}$ / %	$A_{ES}$ / %
12	Cs <sub>2</sub> V-HPA	E	0	10	50	3	5	<1
13	Cs <sub>2</sub> V-HPA	E	5	13	62	8	8	1
10	Cs <sub>2</sub> V-HPA	E	7	14	68	8	10	1
14	Cs <sub>2</sub> V-HPA	E	15	15	58	8	9	1
15	Cs <sub>2</sub> V-HPA	E	30	17	46	10	8	2

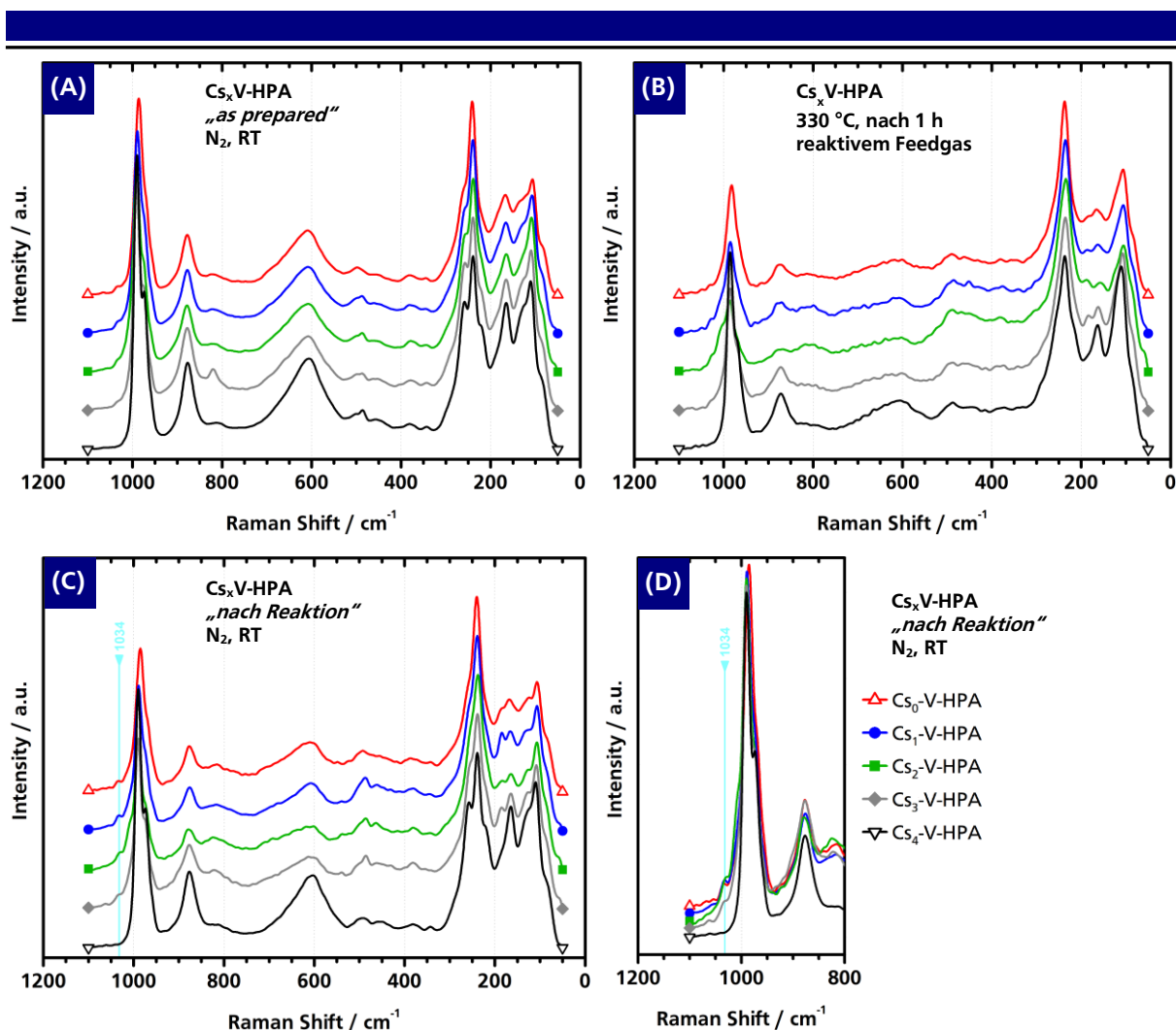
Über Isotopenaustausch-Experimente konnte in anderen Arbeiten für dieses Reaktionssystem mit markiertem Wasser (H<sub>2</sub><sup>18</sup>O) und nicht markiertem Sauerstoff (<sup>16</sup>O<sub>2</sub>) gezeigt werden, das isotoopenmarkiertes Methacrolein und Methacrylsäure gebildet wird, da Wasser den Sauerstoff-Ausbau katalysiert.<sup>[106]</sup> Umsatz und Selektivität verhalten sich in dieser Versuchsreihe analog zu den Beobachtungen und Ergebnissen aus anderen Arbeiten.<sup>[106]</sup> Der Umsatz steigt mit steigendem Wasser-Anteil wohingegen die Methacrylsäure-Selektivität ein Optimum zwischen 5 – 15 % (L L<sup>-1</sup>) Wasser durchläuft. Die Essigsäurebildung nimmt mit steigendem Wasser-Anteil zu. Bei vollständiger Abwesenheit von Wasser ist der Methacrolein-Umsatz als auch die Selektivität zu Methacrylsäure ca. 30 % niedriger als bei identischen Bedingungen mit 7 % (L L<sup>-1</sup>) Wasser im Feedgas, sodass diese Konzentration im Standard-Feedgas eine gute Wahl darstellt. Weiterhin wirkt Wasser stabilisierend auf die Keggin-Anionen und beugt den Zerfall von Primär- und Sekundärstrukturen vor und ist in der Lage beschädigte HPA-Domänen teilweise wieder zu regenerieren.<sup>[7, 8, 28, 61]</sup>

Aufgrund der hier beschriebenen Erkenntnisse ist die Gegenwart von Wasser für dieses katalytische Reaktionssystem vorteilhaft und sollte stets vorhanden sein. Wegen des geringen Einflusses auf die Raman-Spektren ist das allgegenwärtige Vorhandensein von Wasser, sei es durch die Zugabe im Feedgas oder durch die Totaloxidation, als unproblematisch einzustufen.

### 5.1.4 Versalzungsreihe der vanadiumhaltigen Heteropolysäure (Cs<sub>x</sub>V-HPA)

Um den Einfluss des Versalzungsgrads von Heteropolysäuren auf die Performance näher zu betrachten, wurde die Versalzungsreihe des Standard-Katalysators untersucht, indem fünf HPA-Katalysatoren mit steigendem Cäsiumanteil präpariert wurden, ausgehend von der unversalzten H<sub>4</sub>PVMo<sub>11</sub>-HPA (Cs<sub>0</sub>V-HPA) bis hin zur vollversalzten Cs<sub>4</sub>PVMo<sub>11</sub>-HPA (Cs<sub>4</sub>V-HPA). Hierzu wurden bei jedem Versuch jeweils frische 100 mg des HPA-Katalysators eingesetzt und mit dem Standard-Experiment vermessen. Die Raman-Spektren sind in **Abbildung 5-16** und die Performancewerte in **Tabelle 5-8** zusammengefasst.





**Abbildung 5-16:** Raman-Spektren von fünf HPA-Katalysatoren der Versalzungsreihe ( $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}\text{PVMo}_{11}\text{HPA}$ , mit  $x = 0, 1, 2, 3, 4$ ) unter verschiedenen Bedingungen während des Standard-Experiments. Signifikanter Wellenzahlbereich von  $50 - 1100 \text{ cm}^{-1}$  bei normierter Intensität ( $238 \text{ cm}^{-1}$ ) in gestapelter Darstellung.

(A) Im Zustand „as prepared“ in Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur.

(B) Nach 1 h bei  $330 \text{ °C}$  und reaktivem Feedgas.

(C+D) Im Zustand „nach Reaktion“ in Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur. Der vollversaltzte HPA-Katalysator ( $\text{Cs}_4\text{V-HPA}$ ) weist zu keinem Zeitpunkt eine Bande bei  $1034 \text{ cm}^{-1}$  vor, wohingegen die anderen Katalysatoren nach der Reaktion und teilweise auch im „as prepared“ Zustand eine Bande oder Schulter vorweisen.

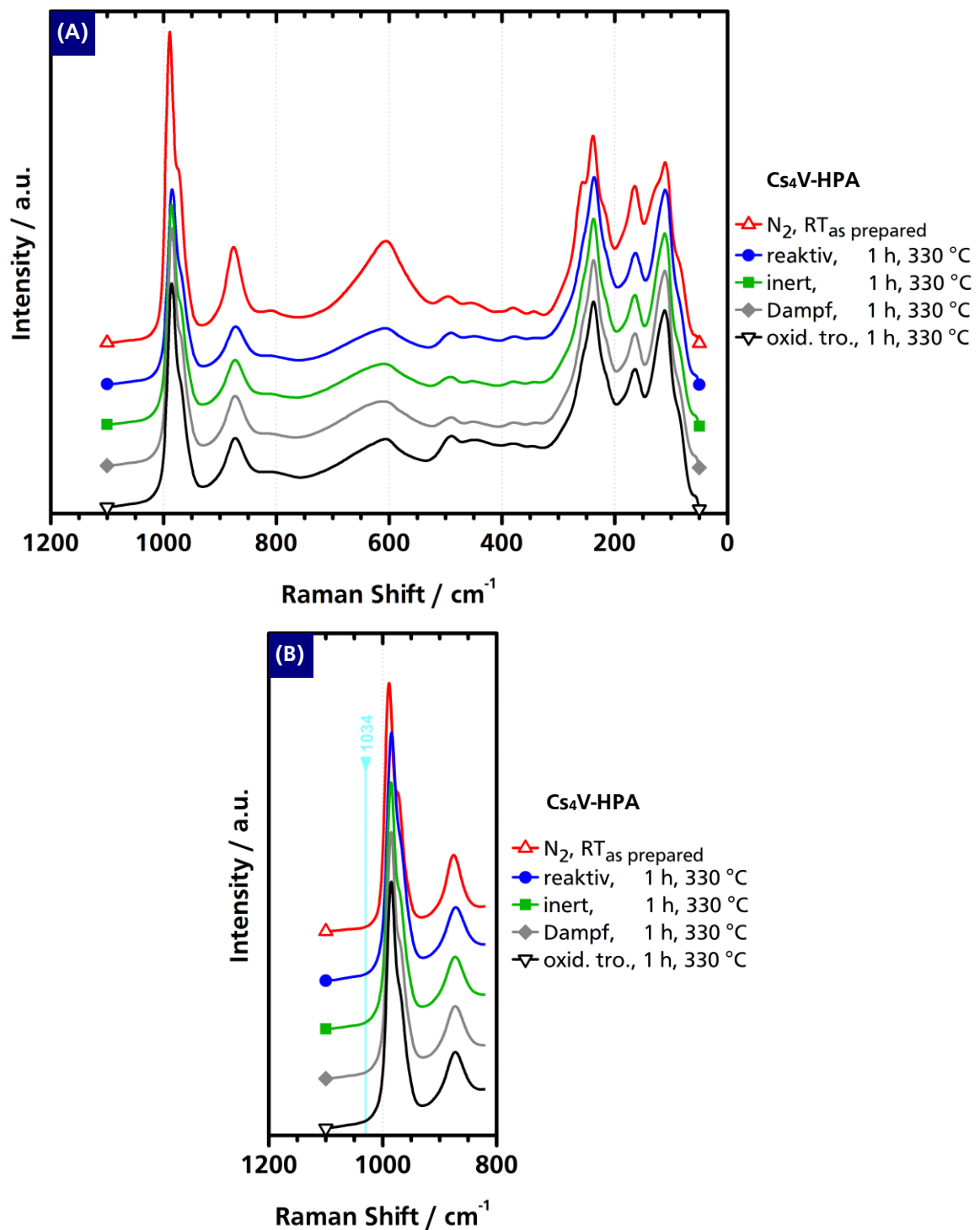
**Tabelle 5-8:** Übersicht über die Katalysatorperformancewerte für die Versalzungsreihe der vanadiumhaltigen Heteropolysäure ( $\text{Cs}_x\text{H}_{4-x}\text{PVMo}_{11}\text{HPA}$ , mit  $x = 0, 1, 2, 3, 4$ ) im Standard-Experiment ( $330 \text{ °C}$ , 2 h).

Nr.	Katalysator	Charge	Summenformel	$U_{\text{MAC}}$ / %	$S_{\text{MAS}}$ / %	$S_{\text{ES}}$ / %	$A_{\text{MAS}}$ / %	$A_{\text{ES}}$ / %
16	$\text{Cs}_0\text{V-HPA}$	F	$\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	9	54	6	5	<1
17	$\text{Cs}_1\text{V-HPA}$	G	$\text{Cs}_1\text{H}_3\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	13	51	7	7	1
18	$\text{Cs}_2\text{V-HPA}$	H	$\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	18	52	8	9	1
19	$\text{Cs}_3\text{V-HPA}$	I	$\text{Cs}_3\text{H}_1\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	20	45	14	9	3
20	$\text{Cs}_4\text{V-HPA}$	J	$\text{Cs}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$	<2	-	-	-	-

---

Für die nicht- und teilversalzten Heteropolysäuren sinkt die Intensität der Bande bei  $1034\text{ cm}^{-1}$  mit steigendem Cäsiumgehalt in den Spektren im Zustand „nach Reaktion“. Während der Reaktion bei  $330\text{ °C}$  weisen diese Systeme alle einen Methacrolein-Umsatz. Die Selektivität bzgl. des Wunschproduktes Methacrylsäure ist im Rahmen der Messgenauigkeit konstant, wohingegen für steigenden Cäsiumgehalt eine vermehrte Essigsäurebildung beobachtet werden kann. Dies hängt mit der steigenden Basizität des Katalysators, welche direkt durch den Versalzungsgrad beeinflusst und eingestellt werden kann, zusammen.<sup>[7, 28, 31]</sup> Für den steigenden Versalzungsgrad des HPA-Katalysators kann eine steigende Aktivität beobachtet werden, die jedoch für das vollversaltzte System komplett einbricht und sich praktisch kein Umsatz mehr beobachten lässt. Dies zeichnet sich auch in den *In-situ*-Raman-Spektren ab, da sich für die  $\text{Cs}_4\text{V-HPA}$  die Bande bei  $1034\text{ cm}^{-1}$  zu keinem Zeitpunkt beobachten lässt. Vollversaltzte Heteropolysäure gelten in der Literatur als besonders stabil und sind scheinbar nicht in der Lage lakunäre Strukturen auszubilden, da kein konstitutionelles Wasser ausgebaut werden kann.<sup>[7, 28, 31]</sup> Hierdurch können keine Defektstrukturen ausgebildet werden und auch die Freisetzung von Vanadylkationen ( $\text{VO}^{2+}$ ) ist nicht möglich, da alle kationischen Positionen in der Sekundärstruktur des Keggin-Anions durch Cäsiumatome besetzt sind.

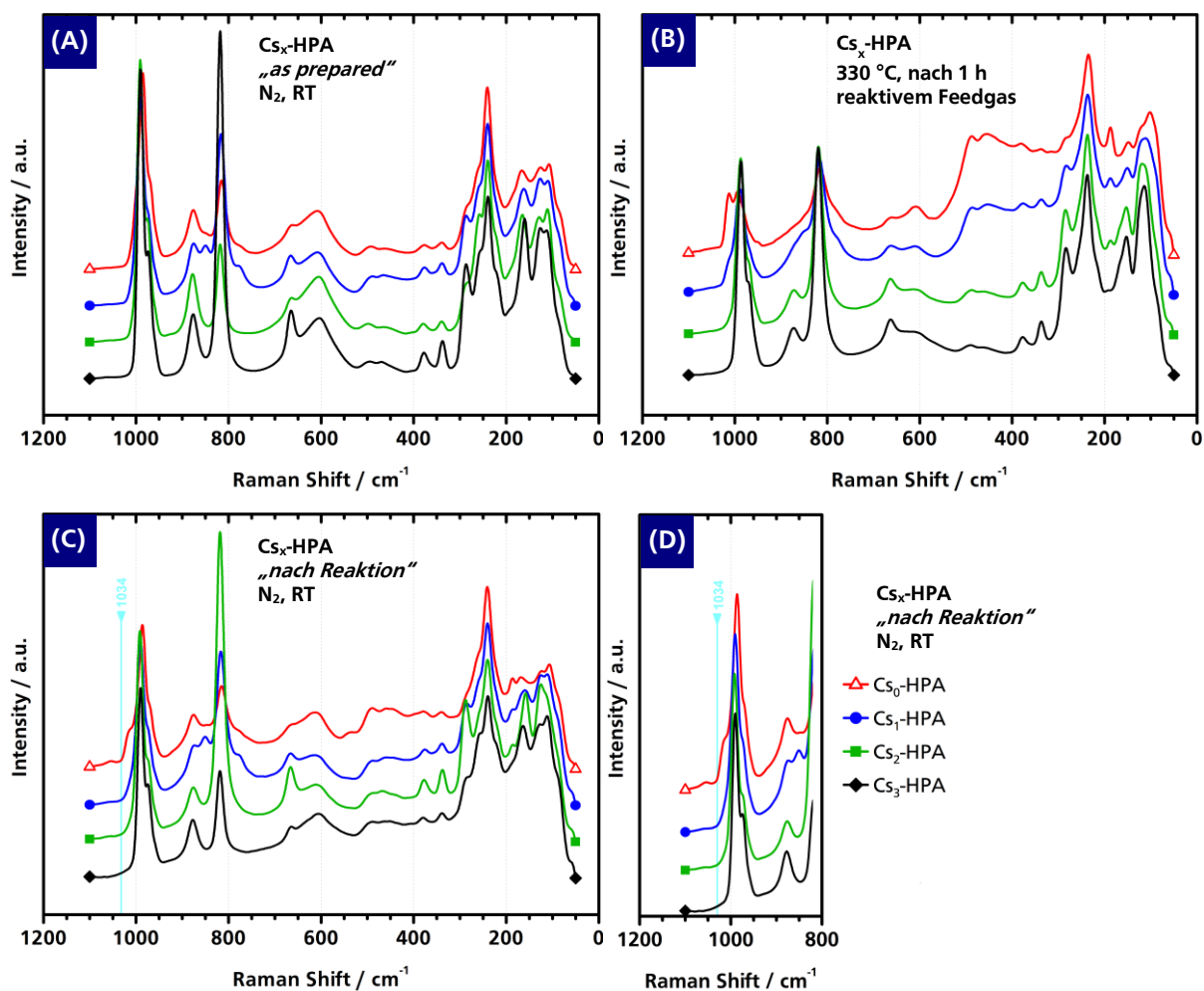
Um die vollversaltzte vanadiumhaltige Heteropolysäure näher zu betrachten, wurden in Analogie zum **Kapitel 5.1.3.2** weitere Versuche mit unterschiedlichen Feedgasen an diesem Katalysator durchgeführt. Dabei konnten für keine der untersuchten Feedgas-Zusammensetzungen Veränderungen in Raman-Spektrum in dem relevanten Wellenzahlbereich beobachtet werden, was in **Abbildung 5-17** gezeigt ist. Diese Versuche untermauern die These, dass die vollversaltzten Systeme, welche die strukturstabilen Modifikationen der Heteropolysäuren sind und keine Defektstrukturen ausbilden können, katalytisch inaktiv sind. Dies konnte sowohl über die Aktivitätsmessungen als auch die *In-situ*-Spektren gezeigt werden, da die Bande bei  $1034\text{ cm}^{-1}$  (Vanadylkation) innerhalb der Versuche zu keinem Zeitpunkt beobachtet werden konnten.



**Abbildung 5-17:** (A) Raman-Spektren des vollversalzten Katalysators ( $\text{Cs}_4\text{V-HPA}$ ) während der Feedgas Variationen. Gezeigt wird nur der signifikante Wellenzahlbereich von  $50 - 1100 \text{ cm}^{-1}$  bei normierter Intensität ( $238 \text{ cm}^{-1}$ ) in einer gestapelten Darstellung. (B) Vergrößerung des Wellenzahlbereichs von  $800 - 1100 \text{ cm}^{-1}$  bei normierter Intensität ( $990 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Bande bei  $1034 \text{ cm}^{-1}$  wird zu keinem Zeitpunkt im Raman-Spektrum beobachtet.

### 5.1.5 Versalzungsreihe der vanadiumfreien Heteropolysäure ( $\text{Cs}_x\text{-HPA}$ )

Um den Einfluss des Vanadiums von Heteropolysäuren näher zu betrachten, wurde in Analogie zum vorherigen Kapitel die Versalzungsreihe eines vanadiumfreien Katalysators untersucht. Hierzu wurden vier vanadiumfreie HPA-Katalysatoren mit steigendem Cäsiumanteil präpariert, ausgehend von der komplett unversalzten  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{-HPA}$  bis zur vollversalzten  $\text{Cs}_3\text{PMo}_{12}\text{-HPA}$ . Es wurden bei jedem Versuch jeweils frische 100 mg des HPA-Katalysators eingesetzt und mit dem Standard-Experiment vermessen. Die Raman-Spektren sind in **Abbildung 5-18** und die Performancewerte in **Tabelle 5-9** zusammengefasst.



**Abbildung 5-18:** Raman-Spektren von vier vanadiumfreien Katalysatoren der Versalzungsreihe ( $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PMo}_{12}\text{-HPA}$ , mit  $x = 0, 1, 2, 3$ ) unter verschiedenen Bedingungen während des Standard-Experiments. Signifikanter Wellenzahlbereich von  $50 - 1100 \text{ cm}^{-1}$  bei normierter Intensität ( $238 \text{ cm}^{-1}$ ) in gestapelter Darstellung. In allen Spektren sind teilweise Raman-Signale von  $\text{MoO}_3$  sichtbar.

**(A)** Im Zustand „as prepared“ in Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur. Für keinen Katalysator wird die Bande bei  $1034 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet.

**(B)** Nach 1 h bei  $330^\circ\text{C}$  und reaktivem Feedgas.

**(C+D)** Im Zustand „nach Reaktion“ in Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur. Keiner der vanadiumfreien HPA-Katalysatoren weist zu irgendeinem Zeitpunkt die Bande bei  $1034 \text{ cm}^{-1}$  auf.

**Tabelle 5-9:** Übersicht über die Katalysatorperformancewerte für die Versalzungsreihe der vanadiumfreien Heteropolysäure ( $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PMo}_{12}\text{-HPA}$ , mit  $x = 0, 1, 2, 3$ ) im Standard-Experiment (330 °C, 2 h).

Nr.	Katalysator	Charge	Summenformel	$U_{\text{MAC}}$ / %	$S_{\text{MAS}}$ / %	$S_{\text{ES}}$ / %	$A_{\text{MAS}}$ / %	$A_{\text{ES}}$ / %
20	Cs <sub>0</sub> -HPA	K	H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	6	64	3	4	<1
21	Cs <sub>1</sub> -HPA	L	Cs <sub>1</sub> H <sub>2</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	7	54	6	4	<1
22	Cs <sub>2</sub> -HPA	M	Cs <sub>2</sub> H <sub>1</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	12	58	8	7	1
23	Cs <sub>3</sub> -HPA	N	Cs <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	<2	-	-	-	-

Für alle vier untersuchten vanadiumfreien HPA-Katalysatoren konnte die Bande bei 1034 cm<sup>-1</sup> zu keinem Zeitpunkt während des Standard-Experiments beobachtet werden. Die nicht- und teilversalzten vanadiumfreien HPA-Katalysatoren zeigen analog der vanadiumhaltigen Systeme einen ähnlichen Trend bzgl. ihrer Aktivitäten und Selektivitäten, da Umsatz und Essigsäurebildung mit steigendem Cäsiumgehalt stetig zunehmen. Absolut betrachtet bewegen sich die vanadiumfreien HPA jedoch in ihrer Katalysatorperformance auf einem niedrigeren Niveau als die vanadiumhaltigen. Auch hier zeigt die vollversalzte Spezies praktisch keinen verwertbaren Umsatz bzw. einen deutlichen Rückgang in der Aktivität.

Demnach ist die Präsenz von Vanadium nicht zwingend für messbaren Umsatz und Selektivität verantwortlich, wohl aber für eine beschleunigte Reoxidation und ist somit ausschlaggebend für hohe Aktivitäten. Verlust von konstitutionellem Wasser und Defektstrukturen hingegen sind scheinbar zwingend notwendig, da zu stabile HPA-Systeme in Form von vollversalzten Keggin-Anionen auch innerhalb der Versuchsreihe mit vanadiumfreien HPA praktisch inaktiv waren. Im Falle der vier vanadiumfreien HPA-Katalysatoren kann die Präsenz von MoO<sub>3</sub> im Spektrum beobachtet werden, was am intensiven Peak bei 818 cm<sup>-1</sup> und dessen charakteristischen Raman-Fingerprint ersichtlich ist (siehe **Kapitel 5.1.2.1**). Da Molybdäntrioxid jedoch eine deutlich stärkere Raman-Aktivität aufweist als beispielsweise HPA-Domänen, ist der tatsächliche Anteil von MoO<sub>3</sub> vermutlich eher als gering anzunehmen. Letzteres wirkt sich ohnehin nicht weiter negativ auf die Performancewerte aus, da MoO<sub>3</sub> bei 330 °C katalytisch inaktiv ist. Zudem zeigt sich, dass die Intensität der MoO<sub>3</sub>-Anteile im Spektrum teilweise nach dem Standard-Experiment niedriger sind als im Zustand „as prepared“ (siehe **Abbildung 5-18 (C) vs. (A)**, schwarze Datenpunkte). Dies ist ein Indiz dafür, dass im Feedgas vorhandenes Wasser in der Lage ist beschädigte HPA-Domänen teilweise zu reparieren und ausgebautes MoO<sub>3</sub> wieder in die HPA-Struktur zu integrieren.<sup>[7, 8, 18, 64]</sup>

---

### 5.1.6 Zusammenfassung der Versuche mit nicht-modifizierten Heteropolysäuren

Mit den durchgeführten Experimenten an den nicht durch *incipient wetness impregnation* modifizierten Heteropolysäuren konnten erste Erfahrungen am System der Vanadomolybdophosphorsäuren an der neu aufgebauten *In-situ*-Versuchsapparatur mit Raman-Messzelle gesammelt werden. Zunächst wurde geprüft, ob die Katalysatorpräparation und –kalzinierung sowie die GC- und Raman-Analytik reproduzierbar sind. Hierbei wurden die ermittelten Raman-Spektren den literaturbekannten spektroskopischen Beobachtungen gegenübergestellt und bewertet. Der charakteristische Raman-Fingerprint von Heteropolysäuren wurde in allen Spektren beobachtet. Weiterhin konnte die bereits literaturbekannte Bande bei  $1034\text{ cm}^{-1}$ , die der Vanadylspezies zugeordnet wird, sowie Coke-Banden in der Region von  $1300 - 1700\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden, sofern kohlenstoffhaltiges Feedgas dosiert wurde. Durch Untersuchungen mit einzelnen Feedgas-Komponenten (Stickstoff, Sauerstoff, Wasser, Methacrolein, Wasserstoff) konnten hierbei Regelmäßigkeiten beobachtet werden, welche Raman-Banden unter welchen Atmosphären und Temperaturen ausgebildet bzw. rückgebildet werden.

Für HPA-Katalysatoren die Vanadium enthalten konnte die durch die Vanadylspezies hervorgerufen Bande bei  $1034\text{ cm}^{-1}$  nur unter nicht-reduktiven Bedingungen (d.h. Abwesenheit von Methacrolein oder Wasserstoff) beobachtet werden. Erwartungsgemäß konnten für die vanadiumfreien Molybdato-phosphorsäuren zu keinem Zeitpunkt innerhalb des Parameter-raums diese Bande im Spektrum detektiert werden. Dass die Vanadylspezies im Oxidations-mechanismus involviert sein muss, kann aus der Tatsache abgeleitet werden, dass bei Anwesenheit von Reduktionsmitteln im Feedgas (Methacrolein, Wasserstoff) die Population dieser Spezies abnimmt und die Intensität der Bande sinkt bzw. teilweise fast verschwindet. Weiterhin wird die Bande im Zustand „*as prepared*“ allenfalls als kleine Schulter beobachtet, wohingegen die Ausprägung nach thermischem Stress im Zustand „*nach Reaktion*“ deutlich intensiver hervortritt und sich als kleine aber deutliche Bande im Raman-Spektrum abzeichnet. Im Falle der hier untersuchten vanadiumhaltigen HPA-Katalysatoren innerhalb der Versalzungsreihe konnte für die vollversaltzte  $\text{Cs}_4\text{V}$ -HPA diese Bande nicht beobachtet werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass diese HPA besonders stabil ist und aufgrund der Abwesenheit von Protonen kein konstitutionelles Wasser ausbauen kann. Zudem sind alle kationischen Positionen durch Cäsiumatome blockiert, sodass keine  $\text{VO}^{2+}$ -Kationen in die Außenhülle des Keggin-Anions migrieren können. Die Vanadylkationen können jedoch auch nicht allein das aktive Zentrum des Katalysators darstellen, sonst wären die vanadiumfreien HPA-Katalysatoren nicht in der Lage gewesen einen Methacrolein-Umsatz und eine Selektivität

---

gegenüber Methacrylsäure zu zeigen. Dennoch scheint die Anwesenheit von Vanadium in der HPA, und somit auch die Präsenz von Vanadylkationen, die Aktivität zu steigern, was vermutlich durch eine Beschleunigung der Reoxidation oder einer vermehrten Anzahl Sauerstoff-Oberflächenspezies erklärt werden kann.

Folglich konnte über die angewandte *In-situ*-Methodik das betrachtete Reaktions- und Katalysatorsystem besser verstanden werden und Hinweise für Struktur-Wirkungs-Beziehungen gewonnen werden. Anhand der gewonnen Informationen wurden daher weitere Experimente hinsichtlich der Vanadylspezies durchgeführt, deren Ergebnisse in den folgenden Kapiteln beschrieben sind.

---

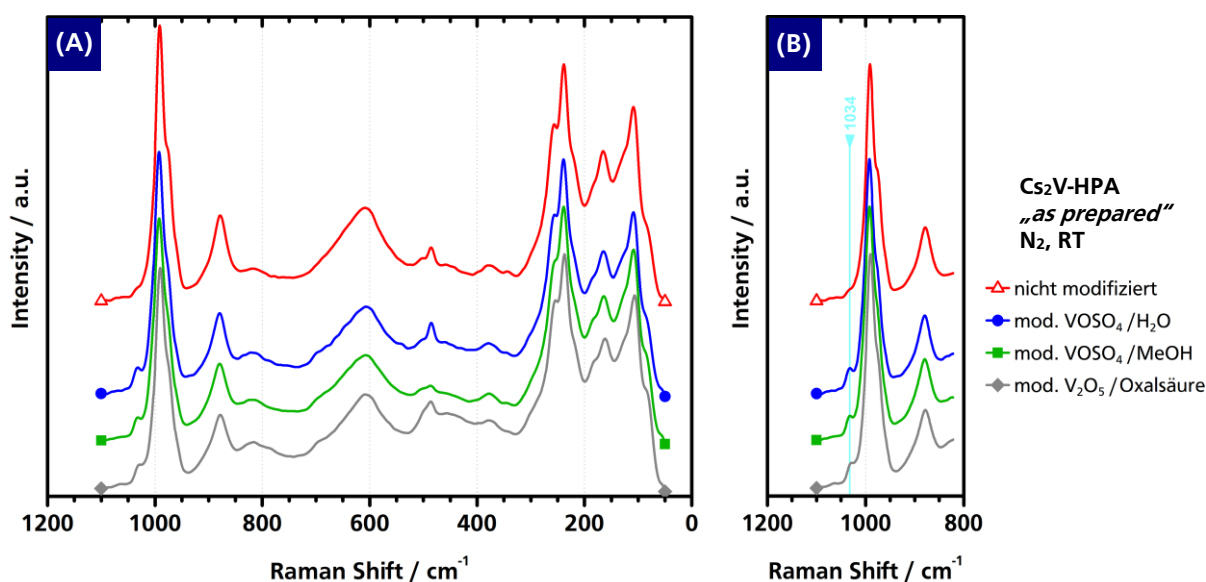
## 5.2 Versuche mit modifizierten Heteropolysäuren

In anderen wissenschaftlichen Arbeiten wurde das Aufbringen von Vanadiumspezies auf Heteropolysäuren bereits realisiert, jedoch war hierbei das zu katalysierende Reaktionssystem ein anderes (Methanol Oxidation zu Formaldehyd).<sup>[32, 33]</sup> Zudem diente der in diesen Fällen hergestellte modifizierte Katalysator primär als Modellkatalysator für spektroskopische und reaktionskinetische Untersuchungen. Aufbauend auf den Versuchsreihen mit den nicht-modifizierten Heteropolysäuren aus **Kapitel 5.1**, bei denen sich die zentrale Rolle des Vanadylkations bereits herauskristallisierte, entstand die Fragestellung wie sich HPA-Katalysatoren innerhalb der hier untersuchten Reaktionssystems verhalten, wenn vermehrt im Oberflächenbereich Vanadylspezies eingebracht wird. Hierbei entstand die Idee durch *incipient wetness impregnation* zusätzlich oberflächlich Vanadylspezies auf die HPA-Katalysatoren einzubringen. Dazu wurden verschiedene nasschemische Anreicherungsstrategien und Vanadiumquellen in einer ersten Versuchsreihe untersucht, um erste Erfahrungen zu sammeln. Die Vereinbarkeit dieses Konzept mit der HPA-Präparation sowie ein aktivitätssteigernder Effekt für dieses Reaktionssystem standen somit im Vordergrund. Dabei konnten gute Ergebnisse für eine Imprägnierungsroute beobachtet werden, bei der Vanadiumpentoxid in 0,4 M Oxalsäure gelöst wurden, welche nachfolgend auch als VPO/OS-Route bezeichnet wird. Weiterhin wurde die Menge des zusätzlich eingebrachten Vanadiums innerhalb einer Beladungsvariation untersucht, indem das Verhältnis des zusätzlich eingebrachten Vanadiums bzgl. des Gehalts an Vanadium der HPA in 0,25-Intervallen von 0 – 1 variiert wurde.



### 5.2.1 Orientierende Versuchsreihe zur *incipient wetness impregnation* an HPA

Wie in Kapitel 4.1.3 beschrieben, wurden drei über *incipient wetness impregnation* modifizierte HPA (Modifikation via  $\text{VOSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{VOSO}_4/\text{MeOH}$  und  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Oxalsäure}$  Imprägnierung) hergestellt und mit einem nicht-modifizierten Standard-Katalysator ( $\text{Cs}_2\text{V}$ -HPA) verglichen. Es wurden jeweils frische 100 mg des HPA-Katalysators eingesetzt und mit dem Standard-Experiment vermessen. Die Raman-Spektren sind in **Abbildung 5-19** und **Abbildung 5-20** dargestellt und die Performancewerte in **Tabelle 5-10** zusammengefasst. Hierbei geben die *Ex-situ*-Spektren im Zustand „as prepared“ bereits Hinweise darüber, ob die Anreicherung von Vanadylspezies durch die nasschemische Imprägnierung erfolgreich verlaufen ist.

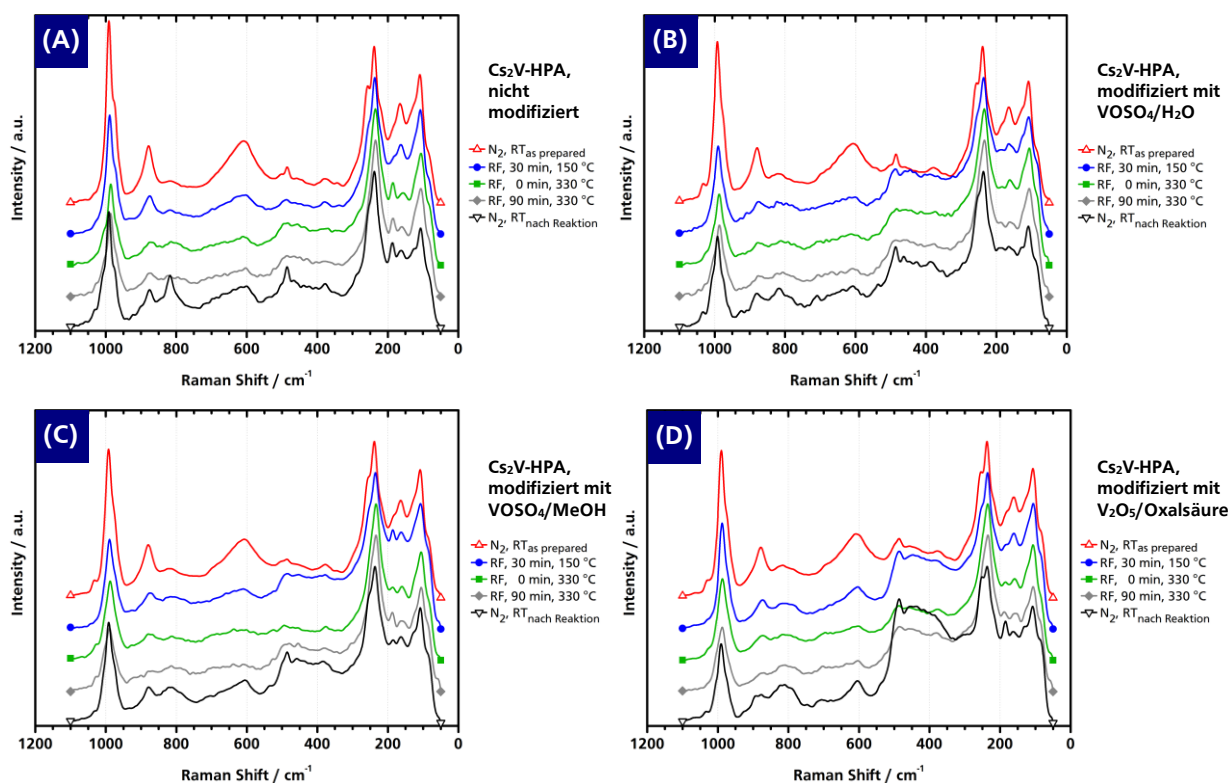


**Abbildung 5-19:** Raman-Spektren der drei über *incipient wetness impregnation* modifizierten  $\text{Cs}_2\text{V}$ -HPA gegenüber einem nicht-modifizierten Standard-Katalysator ( $\text{Cs}_2\text{V}$ -HPA) bei RT in Stickstoffatmosphäre aufgezeichnet im Zustand „as prepared“.

(A) Signifikanter Wellenzahlbereich von 50 – 1100  $\text{cm}^{-1}$  bei normierter Intensität (238  $\text{cm}^{-1}$ ), alle vier Spektren sehen auf den ersten Blick gleichwertig aus (HPA-Raman-Fingerprint).

(B) Alle über *incipient wetness impregnation* modifizierten HPA-Katalysatoren weisen bereits im Zustand „as prepared“ eine Bande bei 1034  $\text{cm}^{-1}$  vor. Der nicht-modifizierte Standard-Katalysator (rote Datenpunkte) zeigt diese Bande hingegen nur als minimal ausgeprägte Schulter.

Innerhalb der *Ex-situ*-Raman-Spektren im Zustand „as prepared“ lässt sich für alle modifizierten, das heißt durch *incipient wetness impregnation* behandelten, HPA-Katalysatoren eine Bande bei 1034  $\text{cm}^{-1}$  erkennen. Diese ist bereits bei RT in Stickstoffatmosphäre ausgeprägt, was bei vorangegangenen Experimenten erst nach thermischem Stress, d.h. Verlust von konstitutionellem Wasser und Ausbildung von Defektstrukturen, beobachtet werden konnte. Der nicht-modifizierte Standard-Katalysator, der aus demselben HPA-Katalysatorpräkursor entstanden ist wie die modifizierten HPA, zeigt die Bande bei 1034  $\text{cm}^{-1}$  hingegen initial nicht und auch nach der Reaktion (siehe **Abbildung 5-20, (A)**) ist die Bande nur als kleine Schulter sichtbar.



**Abbildung 5-20:** Raman-Spektren der drei über *incipient wetness impregnation* modifizierten Cs<sub>2</sub>V-HPA gegenüber einem nicht-modifizierten Standard-Katalysator (Cs<sub>2</sub>V-HPA) während verschiedenen Reaktionsbedingungen im Standard-Experiment. Gezeigt wird nur der signifikante Wellenzahlbereich von 50 – 1100 cm<sup>-1</sup> bei normierter Intensität (238 cm<sup>-1</sup>).  
 (A) Referenz, nicht-modifizierter Standard-Katalysator (Cs<sub>2</sub>V-HPA).  
 (B) Modifiziert mit einer aus Vanadylsulfat und Wasser hergestellten Lösung.  
 (C) Modifiziert mit einer aus Vanadylsulfat und Methanol hergestellten Lösung.  
 (D) Modifiziert mit einer aus Vanadiumpentoxid und 0,4 M Oxalsäure hergestellten Lösung.

**Tabelle 5-10:** Übersicht über die Katalysatorperformancewerte der orientierenden Versuchsreihe zur Modifikation von HPA (Cs<sub>2</sub>V-HPA) über *incipient wetness impregnation* im Standard-Experiment (330 °C, 2 h).

Nr.	Katalysator	Charge	Besonderheit	$U_{MAC}$ / %	$S_{MAS}$ / %	$S_{ES}$ / %	$A_{MAS}$ / %	$A_{ES}$ / %
25	Cs <sub>2</sub> V-HPA	O	nicht-modifizierte Referenz	16	54	9	9	1
26	Cs <sub>2</sub> V-HPA/mod	O/mod(I)	modifiziert mit VOSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	19	65	6	12	1
27	Cs <sub>2</sub> V-HPA/mod	O/mod(II)	modifiziert mit VOSO <sub>4</sub> /MeOH	18	69	4	12	1
28	Cs <sub>2</sub> V-HPA/mod	O/mod(III)	modifiziert mit V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Oxalsäure	21	50	4	11	1

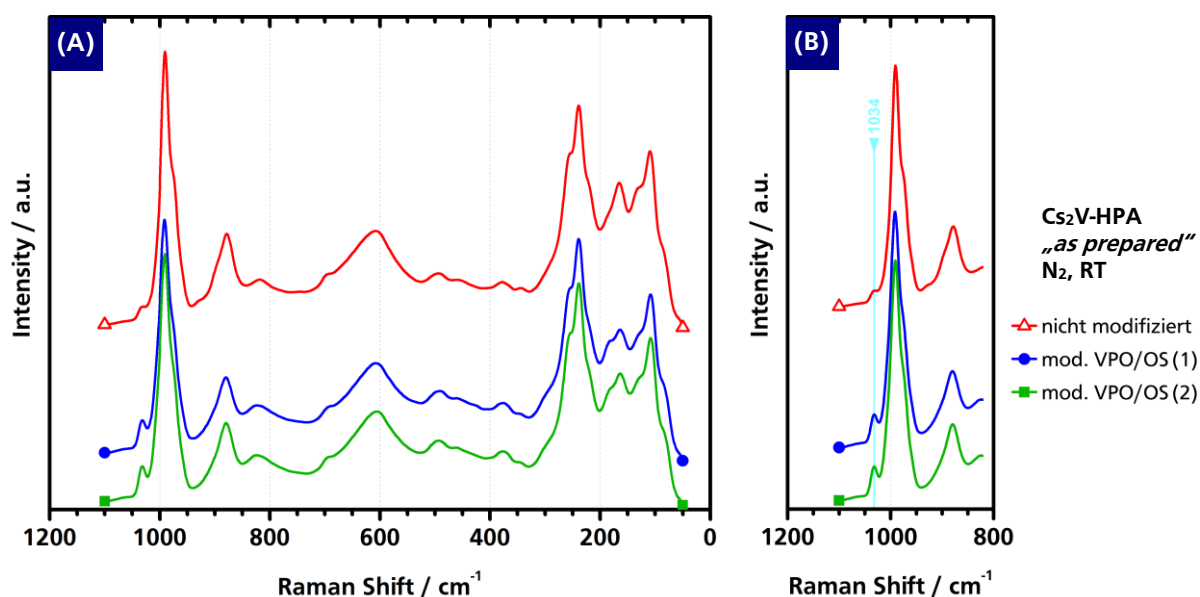
Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die orientierenden Versuche sowie das Konzept der Imprägnierung als Methode für die oberflächliche Aufbringung von Vanadium an HPA-Katalysatoren geeignet ist. In keinem der beobachteten Raman-Spektren lassen sich HPA-Zersetzungsprodukten wie MoO<sub>3</sub> oder V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wiederfinden, was ebenfalls für eine erfolgreiche Imprägnierung spricht. Die Performancewerte bestätigen den einschlägig in der Literatur beschriebenen katalytisch positiven Einfluss des Vanadiums, da die Ausbeuten an Methacrylsäure für alle modifizierten HPA etwas höher ausfallen, als für den Standard-Katalysator, der nicht zusätzlich mit Vanadium angereichert wurde. Die Selektivität bzgl. des

---

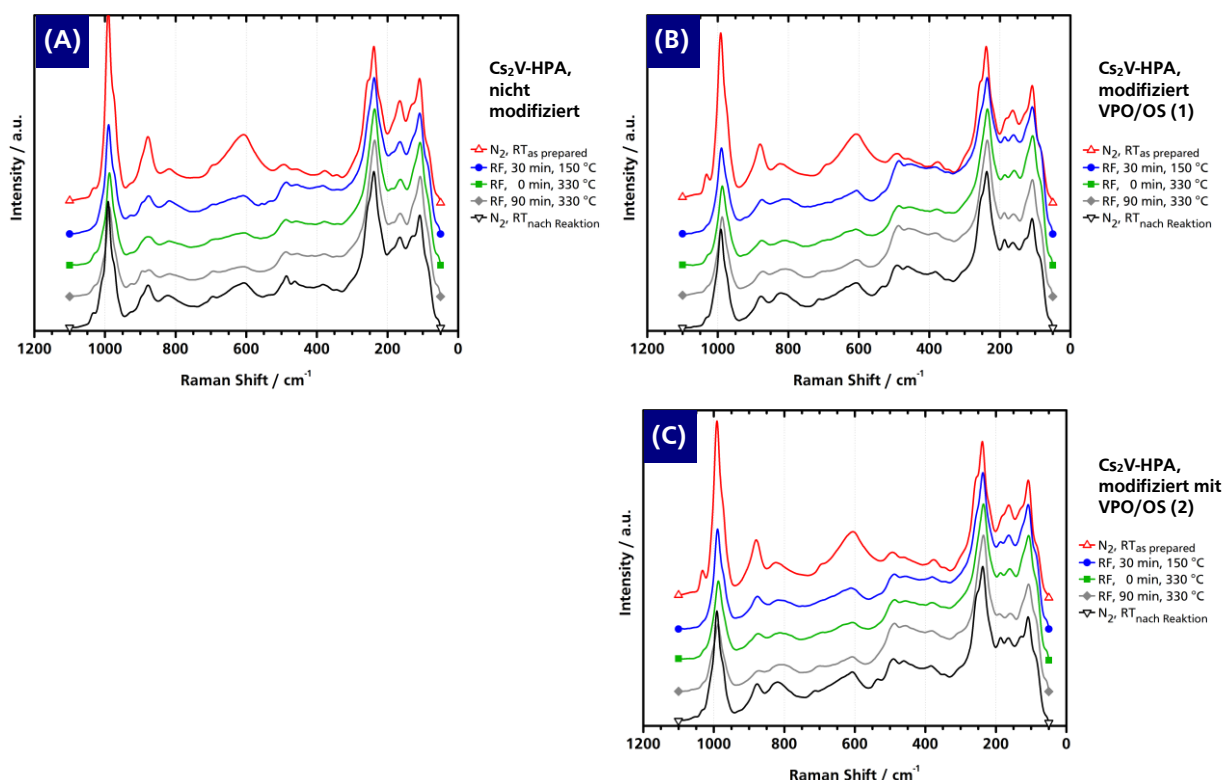
ungewünschten Nebenprodukts Essigsäure sinkt bei gleichzeitig steigender Aktivität und die Methacrylsäure-Selektivität ist gegenüber der nicht-modifizierten HPA überwiegend höher. Die Menge an zusätzlich eingebrachtem Vanadium über die Imprägnierung ist für alle drei modifizierten Katalysatoren gleich ( $V_{\text{IMP}} : V_{\text{HPA}} = 0,5 : 1$ ), weshalb auch alle drei modifizierten Katalysatoren vergleichbare Performancewerte vorweisen. Ein signifikanter Unterschied der verschiedenen Imprägnierungsvarianten (Modifikation via  $\text{VOSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{VOSO}_4/\text{MeOH}$  und  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Oxalsäure}$  Imprägnierung) kann aus dieser Versuchsreihe nicht beobachtet werden. Jedoch wurde die VPO/OS-Route aufgrund der Tatsache, dass diese keine weiteren Elemente einbringt (kein Schwefeleintrag über sulfathaltige Präkursor) und Oxalsäure bei der nachfolgenden Kalzinierung als Kohlendioxid und Wasser praktisch quantitativ abgebaut wird hauptsächlich weiter verfolgt. Zum tieferen Verständnis dieser Route wurden weiterführende Versuchsreihen und Reproduzierbarkeitsuntersuchungen durchgeführt, die nachfolgend beschrieben werden und sowohl an den eigens präparierten, als auch dem Industrie-HPA-Katalysator angewandt wurden.

### 5.2.2 Reproduzierbarkeit der Vanadiumpentoxid/Oxalsäure-Route (VPO/OS-Route)

Zur weiteren Abklärung der Erkenntnisse aus der orientierenden Versuchsreihe wurde die Imprägnierung, ausgehend von Vanadiumpentoxid und 0,4 M Oxalsäure, bei einer anderen Charge HPA-Katalysatorpräkursor mit Standard-Katalysator-Zusammensetzung zweimal wiederholt und erneut mit der nicht-modifizierten HPA verglichen. Indem zwei voneinander unabhängige Chargen an imprägniertem HPA-Katalysator hergestellt wurden, sollte die Reproduzierbarkeit der VPO/OS-Route sichergestellt werden. Es wurden jeweils frische 100 mg des HPA-Katalysators eingesetzt und mit dem Standard-Experiment vermessen. Die Raman-Spektren sind in **Abbildung 5-21** und **Abbildung 5-22** dargestellt und die Performancewerte in **Tabelle 5-11** zusammengefasst. Die Raman-Spektren bestätigen die Beobachtungen aus der orientierenden Versuchsreihe zu den modifizierten HPA, da auch innerhalb dieser Experimente die imprägnierten Katalysatoren initial eine ausgeprägte Vanadylbande bei  $1034\text{ cm}^{-1}$  im Zustand „as prepared“ vorweisen. Der charakteristische HPA-Fingerprint ist gegenüber dem nicht-modifizierten Standard-Katalysator unverändert und es können erneut keine Metalloxidspektren beobachtet werden.



**Abbildung 5-21:** Raman-Spektren der zwei über *incipient wetness impregnation* modifizierten Cs<sub>2</sub>V-HPA gegenüber einem nicht-modifizierten Standard-Katalysator (Cs<sub>2</sub>V-HPA) bei RT in Stickstoffatmosphäre aufgezeichnet im Zustand „as prepared“. Die Imprägnierung erfolgte mit V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Oxalsäure (VPO/OS-Route) in zwei voneinander unabhängigen Chargen (1) und (2).  
(A) Signifikanter Wellenzahlbereich von 50 – 1100 cm<sup>-1</sup> bei normierter Intensität (238 cm<sup>-1</sup>), alle drei Spektren sehen auf den ersten Blick gleichwertig aus (HPA-Raman-Fingerprint).  
(B) Die zwei über *incipient wetness impregnation* modifizierten HPA-Katalysatoren weisen bereits im Zustand „as prepared“ eine deutliche Bande bei 1034 cm<sup>-1</sup> vor. Der nicht-modifizierte Standard-Katalysator (rote Datenpunkte) zeigt diese Bande nur als klein ausgeprägte Schulter.



**Abbildung 5-22:** Raman-Spektren der zwei über *incipient wetness impregnation* modifizierten Cs<sub>2</sub>V-HPA gegenüber einem nicht-modifizierten Standard-Katalysator (Cs<sub>2</sub>V-HPA) während verschiedener Reaktionsbedingungen im Standard-Experiment. Die Imprägnierung erfolgte mit V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Oxalsäure (VPO/OS-Route) in zwei voneinander unabhängigen Chargen. Gezeigt wird der signifikante Wellenzahlbereich von 50 – 1100 cm<sup>-1</sup> bei normierter Intensität (238 cm<sup>-1</sup>).  
 (A) Referenz, nicht-modifizierter Standard-Katalysator (Cs<sub>2</sub>V-HPA).  
 (B) Modifiziert über die VPO/OS-Route als unabhängig präparierte Charge (1).  
 (C) Modifiziert über die VPO/OS-Route als unabhängig präparierte Charge (2).

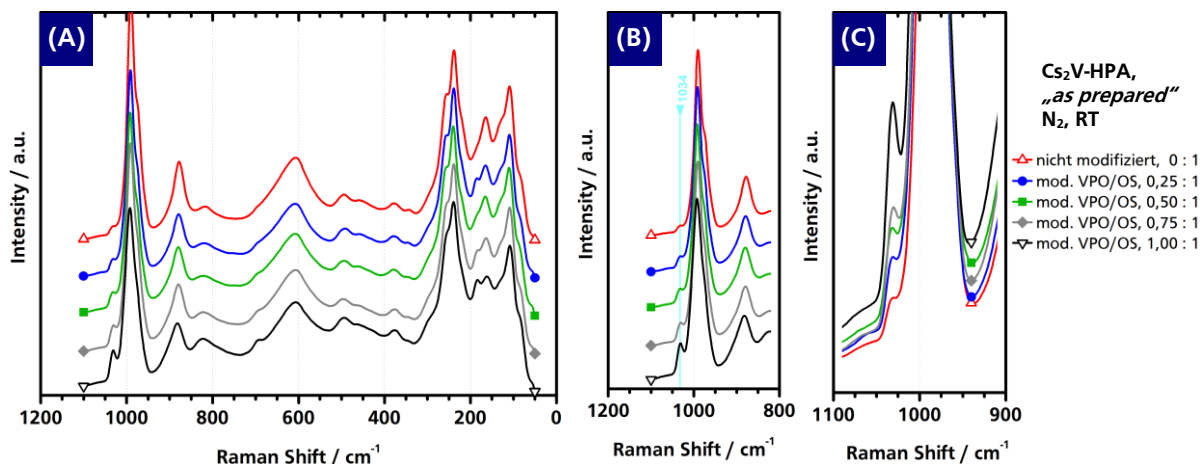
**Tabelle 5-11:** Übersicht über die Katalysatorperformancewerte für die über *incipient wetness impregnation* mit V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Oxalsäure (VPO/OS-Route) modifizierten HPA gegenüber einem nicht-modifiziertem Standard-Katalysator (Cs<sub>2</sub>V-HPA) im Standard-Experiment (330 °C, 2 h).

Nr.	Katalysator	Charge	Besonderheit	$U_{MAC}$ / %	$S_{MAS}$ / %	$S_{ES}$ / %	$A_{MAS}$ / %	$A_{ES}$ / %
5	Cs <sub>2</sub> V-HPA	B	nicht-modifizierte Referenz	15	64	8	10	1
29	Cs <sub>2</sub> V-HPA/mod	B/mod(1)	mod. über VPO/OS-Route (1)	27	71	7	19	2
30	Cs <sub>2</sub> V-HPA/mod	B/mod(2)	mod. über VPO/OS-Route (2)	29	72	6	20	2

Die Performancewerte der modifizierten HPA dieser Versuchsreihe zeigen deutlich, dass die Einbringung von Vanadylkationen durch Imprägnierung sich positiv auf die katalytischen Eigenschaften auswirkt. Der Umsatz ist gegenüber dem nicht-modifiziertem HPA-System nahezu verdoppelt bei erhöhter MAS-Selektivität und verminderter ES-Selektivität, sodass sich die Ausbeute an Methacrylsäure bei identischen Reaktionsbedingungen (Katalysatoreinwaage, Feedgas-Zusammensetzung, Reaktionsdauer, Temperatur) praktisch verdoppelt. Folglich eignet sich die VPO/OS-Route als geeignete und reproduzierbare präparative Methodik um vermehrt Vanadylspezies auf der Oberfläche von HPA-Katalysatoren aufzubringen.

### 5.2.3 Beladungsvariationen bzgl. des zusätzlich eingebrachten Vanadiums

Für einen Standard-Katalysator konnte durch die Einbringung von 0,5 weiteren Vanadium-Äquivalenten bei identischen Reaktionsbedingungen (Feedgas-Zusammensetzung, Katalysator-einwaage, Reaktionsdauer, Temperatur) die Ausbeute an Methacrylsäure praktisch verdoppelt werden (siehe **Kapitel 5.2.1**). Daher wurde in einer Versuchsreihe die Beladungsvariation des zusätzlich über Imprägnierung eingebrachten Vanadiums (bezogen auf den Standard-Katalysator  $\text{Cs}_2\text{V-HPA}$ ,  $V_{\text{Imp.}} : V_{\text{HPA}}$ ) untersucht, indem das Verhältnis in 0,25-Äquivalent-Intervallen von 0 – 1 variiert wurde. Die Imprägnierung erfolgte über die Herstellung einer vanadylkationenhaltigen Lösung ausgehend aus Vanadiumpentoxid und 0,4 M Oxalsäure (VPO/OS-Route). Es wurden stets jeweils 100 mg frischer Katalysator eingesetzt und in einem Standard-Experiment vermessen. Die gemessenen Raman-Spektren im „as prepared“-Zustand sind in **Abbildung 5-23** dargestellt. Die Spektren unter Reaktionsbedingungen bei 330 °C sind in **Abbildung 5-24** aufgeführt sowie die zugehörigen Performancewerte in **Tabelle 5-12** zusammengefasst.



**Abbildung 5-23:** Raman-Spektren der über *incipient wetness impregnation* modifizierten  $\text{Cs}_2\text{V-HPA}$  für die Versuchsreihe der Beladungsvariation. Die Imprägnierung erfolgte über die VPO/OS-Route mittels  $\text{V}_2\text{O}_5$ /Oxalsäure. Aufgezeichnet bei RT in Stickstoffatmosphäre im Zustand „as prepared“.

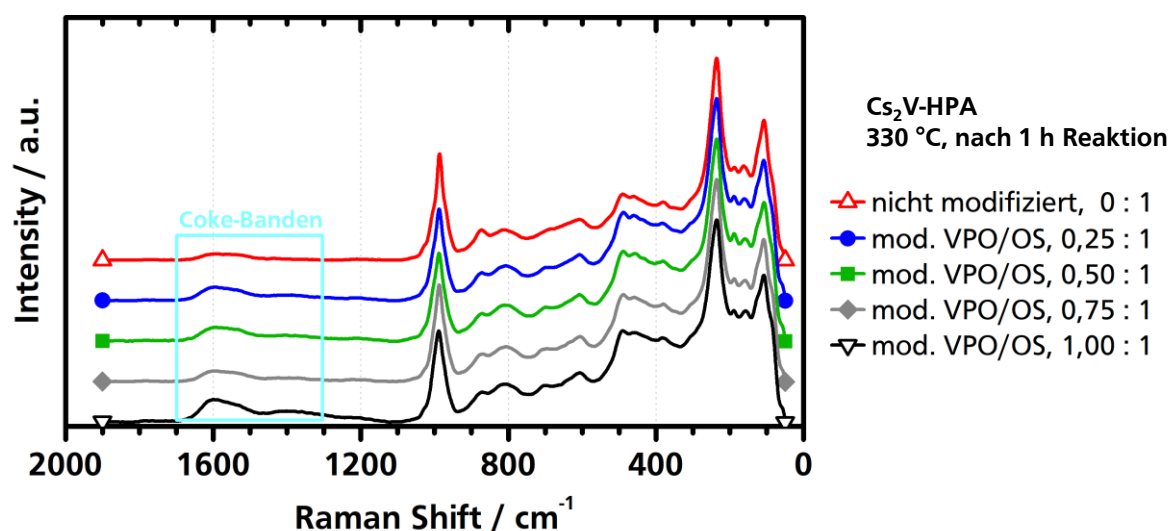
(A) Signifikanter Wellenzahlbereich von 50 – 1100  $\text{cm}^{-1}$  bei normierter Intensität (238  $\text{cm}^{-1}$ ), alle fünf Spektren sehen auf den ersten Blick gleichwertig aus (HPA-Raman-Fingerprint).

(B) Signifikanter Bereich von 50 – 1100  $\text{cm}^{-1}$  bei normierter Intensität (990  $\text{cm}^{-1}$ ), gestapelt.

(C) Signifikanter Bereich von 50 – 1100  $\text{cm}^{-1}$  bei normierter Intensität (990  $\text{cm}^{-1}$ ), übereinander.

Die Spektren belegen eindeutig, dass die Bande bei 1034  $\text{cm}^{-1}$  in den durch Imprägnierung modifizierten Katalysatoren bereits initial im Zustand „as prepared“ deutlich sichtbar ist. Zudem korreliert die Intensität der Bande mit dem Beladungsgrad und steigt stetig mit dem zusätzlich eingebrachten Vanadiumanteil. Die Spektren zeigen keinen  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Raman-Fingerprint, was ebenfalls für eine erfolgreiche Herstellung spricht.





**Abbildung 5-24:** Raman-Spektren der über *incipient wetness impregnation* modifizierten Cs<sub>2</sub>V-HPA für die Versuchsreihe der Beladungsvariation, aufgezeichnet bei 330 °C nach 1 h Reaktionszeit. Die Imprägnierung erfolgte über die VPO/OS-Route mittels V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Oxalsäure. Gezeigt wird ein erweiterter Wellenzahlbereich von 50 – 1900 cm<sup>-1</sup> bei normierter Intensität (238 cm<sup>-1</sup>) in gestapelter Darstellung. Die Coke-Banden im Wellenzahlbereich von 1300 - 1700 cm<sup>-1</sup> sind bei den modifizierten Katalysatoren wegen der hohen Umsätze ausgeprägter. Der Katalysator mit dem Beladungsverhältnis 1 : 1 zeigt besonders hohe Coke-Banden, obwohl dieser von der Aktivität her im Bereich der nicht-modifizierten Referenz ist.

**Tabelle 5-12:** Übersicht der Katalysatorperformancewerte der Beladungsvariations-Versuchsreihe zur Modifikation von HPA (Cs<sub>2</sub>V-HPA) über *incipient wetness impregnation* im Standard-Experiment (330 °C, 2 h).

Nr.	Katalysator	Charge	Besonderheit	$U_{MAC}$ / %	$S_{MAS}$ / %	$S_{ES}$ / %	$A_{MAS}$ / %	$A_{ES}$ / %
10	Cs <sub>2</sub> V-HPA	E	nicht-modifizierte Referenz 0 : 1	14	68	8	10	1
31	Cs <sub>2</sub> V-HPA/mod	E/mod(0,25)	modifiziert über VPO/OS, 0,25 : 1	33	73	5	24	2
32	Cs <sub>2</sub> V-HPA/mod	E/mod(0,50)	modifiziert über VPO/OS, 0,50 : 1	32	70	5	22	2
33	Cs <sub>2</sub> V-HPA/mod	E/mod(0,75)	modifiziert über VPO/OS, 0,75 : 1	26	70	6	18	2
34	Cs <sub>2</sub> V-HPA/mod	E/mod(1,00)	modifiziert über VPO/OS, 1,00 : 1	18	66	7	12	1

Auch innerhalb dieser Versuchsreihe zeigen alle modifizierten HPA-Katalysatoren einen deutlich höheren Umsatz, sodass für moderate Beladungen (0,25 – 0,75 : 1) die Ausbeute an Methacrylsäure gegenüber der nicht-modifizierten Referenz bei identischen Reaktionsbedingungen verdoppelt wird. Auffällig ist, dass für den am höchsten beladenen Katalysator der Umsatz und die katalytische Performance absinken (Werte nur noch auf dem Niveau der nicht-modifizierten Referenz) und gleichzeitig die höchsten Coke-Banden für dieses System beobachtet werden. Möglicherweise findet durch die hohe Beladung an Vanadylspezies eine überproportionale Reoxidation des Katalysators statt, sodass jegliche organische Substrate durch die Sauerstoffdichte adsorbiert werden bzw. die Katalysatoroberfläche blockieren und als Coke-Ablagerung (siehe **Abbildung 5-24**) den Umsatz reduzieren.

---

## 5.3 Versuche an einem industriellen HPA-Katalysator

Die bisher vorgestellten Ergebnisse, die aus Experimenten mit eigens präparierten HPA-Katalysatoren resultieren, zeigen deutlich, dass Vanadium eine wichtige Rolle bei der Methacrolein-Oxidation zu Methacrylsäure einnimmt. Über die gezielte Anreicherung von Vanadylspezies mittels *incipient wetness impregnation* an Standard-Katalysatoren (Cs<sub>2</sub>V-HPA) konnte eine deutliche Aktivitätssteigerung und verbesserte Katalysatorperformance beobachtet werden. Dies spiegelte sich sowohl in spektroskopischen Raman-Daten als auch der *Online*-GC-Analytik wider.

Da diese Verbesserung der Katalysatorperformance in Hinblick auf die industrielle Anwendung dieses Katalysatorsystems von großem Interesse ist kam die Frage auf, ob diese Modifikation auch bei industriell angewandten HPA-Katalysatoren übertrag- und realisierbar wäre. Durch die Zusammenarbeit mit dem Industriepartner *BASF SE* war es möglich, Proben eines unkalzinierten Industrie-HPA-Katalysatorpräkursors für Testzwecke zu erhalten. Obwohl die exakte Zusammensetzung dieses Katalysators aufgrund eines Geheimhaltungsabkommens nicht bekanntgegeben werden kann, handelt es sich um eine teilversalzte vanadiumhaltige HPA, die in ihrer kalzinierten und formulierten Form in Methacrylsäure-Produktionsanlagen eingesetzt wird. Mit Hilfe dieser Probe war es daher möglich die Imprägnierungsmethodik an einem realen Industriekatalysator weiterführend zu untersuchen.

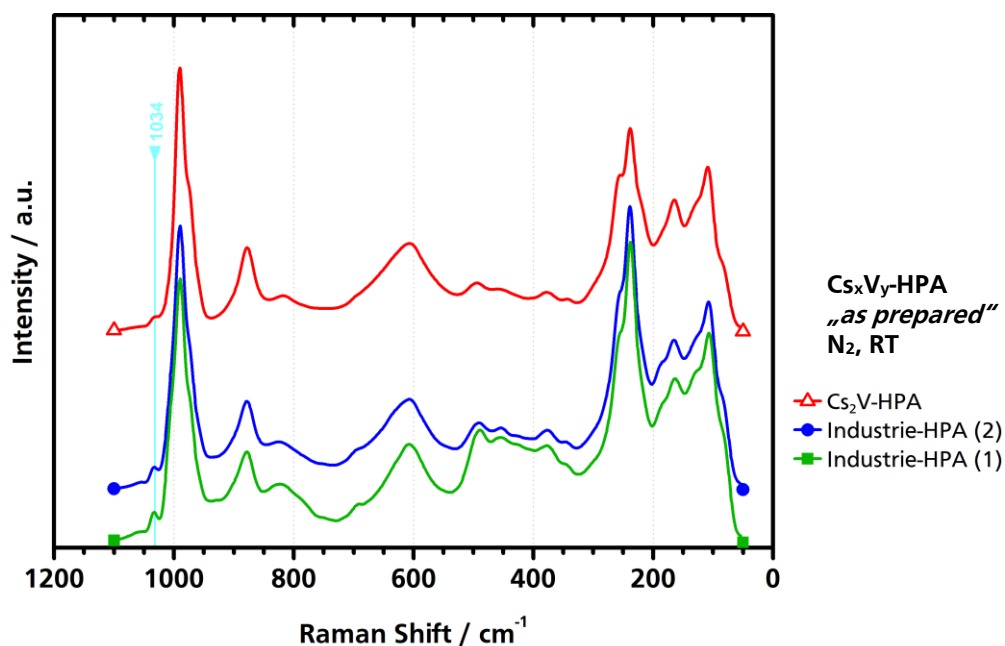
Zunächst galt es diesen unkalzinierten Industrie-HPA-Katalysatorpräkursor in Analogie zu den eigens präparierten HPA-Katalysatorpräkursoren zu kalzinieren, um einen Benchmark-HPA-Katalysator in ausreichender Menge bereitzustellen. Dieser kann als Referenz für die später über *incipient wetness impregnation* modifizierten Systeme herangezogen werden, wiederum aber auch den zuvor gemachten Beobachtungen und Ergebnissen der nicht-industriellen HPA-Systeme gegenübergestellt werden.



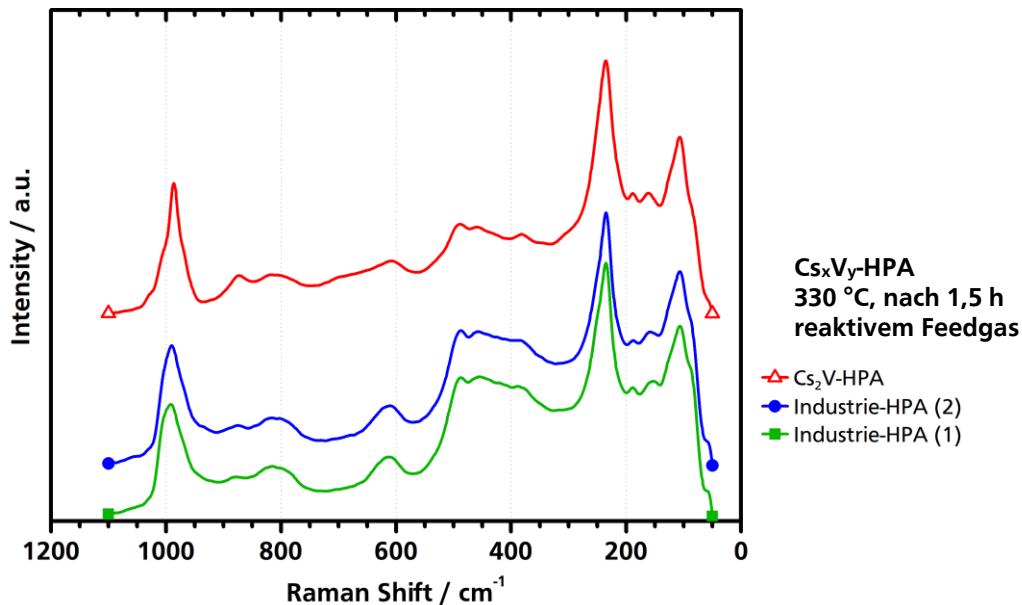
### 5.3.1 Benchmark-HPA-Katalysator

In zwei voneinander unabhängigen Kalzinierungen wurden zwei Chargen ausgehend vom unkalzinerten Industrie-HPA-Katalysatorpräkursorpulver hergestellt, wobei das Material unter identischen Bedingungen bzgl. Einwaage, Temperaturprofil und Gasatmosphäre (siehe **Kapitel 4.1.4**) behandelt wurde. Jeweils 100 mg frisches Katalysatorpulver der beiden Benchmark-HPA-Katalysatoren wurden daraufhin in einem Standard-Experiment vermessen und zum direkten Vergleich mit einem der eigens präparierten Standard-Katalysatoren ( $\text{Cs}_2\text{V-HPA}$ ) verglichen bzgl. der Raman-Spektren sowie der Katalysatorperformance.

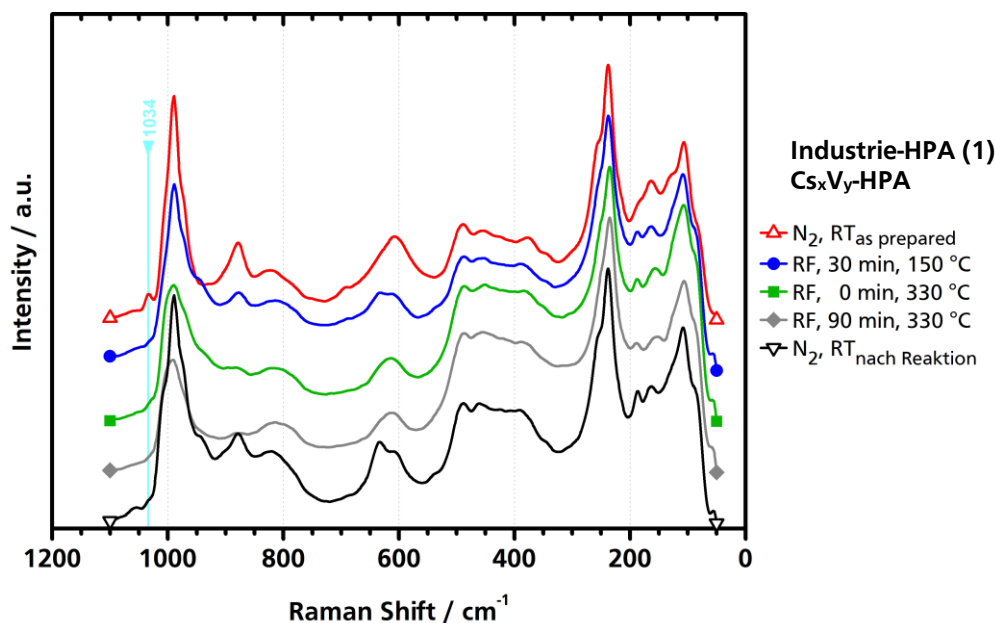
Die Raman-Spektren im Zustand „as prepared“ sind in **Abbildung 5-25** dargestellt, wohingegen in **Abbildung 5-26** die *In-situ*-Raman-Spektren der beiden Industrie-HPA-Katalysatoren gegenüber dem eigens präparierten HPA-Katalysator während der Reaktion bei 330 °C nach einer Stunde bei reaktivem Feedgas aufgeführt sind. Auf den ersten Blick sehen alle drei Spektren gleichwertig aus, da in allen der charakteristische HPA-Fingerprint erkennbar ist. Das ist insofern auch nicht verwunderlich, da bereits in den zuvor beschriebenen HPA-Zusammensetzungsvariationen (siehe **Kapitel 5.1.4** und **5.1.5**) keine nennenswerten Unterschiede in den Raman-Spektren beobachtet werden konnten. Einzig eine klar ausgeprägte Bande bei 1034  $\text{cm}^{-1}$  kann im Falle der Industrie-HPA-Katalysatoren im Zustand „as prepared“ beobachtet werden, welche im Falle der eigens präparierten HPA initial deutlich kleiner ist.



**Abbildung 5-25:** Raman-Spektren der beiden Industrie-HPA-Katalysatoren im direkten Vergleich mit einem eigens präparierten Standard-Katalysator ( $\text{Cs}_2\text{V-HPA}$ ) bei RT in Stickstoffatmosphäre aufgezeichnet im Zustand „as prepared“. Gezeigt ist der signifikante Wellenzahlbereich von 50 – 1100  $\text{cm}^{-1}$  bei normierter Intensität (990  $\text{cm}^{-1}$ ) in einer gestapelten Darstellung.



**Abbildung 5-26:** Raman-Spektren der beiden Industrie-HPA-Katalysatoren im direkten Vergleich mit einem eigens präparierten Standard-Katalysator ( $\text{Cs}_2\text{V-HPA}$ ) bei 330 °C und reaktivem Feedgas. Gezeigt ist der signifikante Wellenzahlbereich von 50 – 1100  $\text{cm}^{-1}$  bei normierter Intensität (238  $\text{cm}^{-1}$ ) in einer gestapelten Darstellung.



**Abbildung 5-27:** Raman-Spektren des Industrie-HPA-Katalysators im Standard-Experiments. Gezeigt wird nur der signifikante Wellenzahlbereich von 50 – 1100  $\text{cm}^{-1}$  bei normierter Intensität (238  $\text{cm}^{-1}$ ) in einer gestapelten Darstellung während charakteristischen Phasen des Standard-Experiments.

Zusammenfassend kann bei den gemessenen und in **Abbildung 5-27** gezeigten *In-situ*-Raman-Spektren im Verlauf des Standard-Experiments keine neue Bande im Vergleich zu den bisherigen Spektren der eigenen präparierten HPA-Katalysatoren beobachtet werden. In Analogie zu den bisherigen Beobachtungen bildet sich die Bande bei 1034  $\text{cm}^{-1}$  zurück sobald reaktives Feedgas dosiert wird.

Die in den Patenten beschriebenen Promotoren und Metalldotierungen im Spurenbereich, welche den Industrie-HPA-Katalysatoren beigemischt werden, dienen vermutlich in erster Linie dazu, das Langzeitverhalten und die Katalysatorstabilität positiv zu beeinflussen.<sup>[85, 86, 97]</sup> Aufgrund der geringen Menge tragen diese jedoch nicht zu signifikanten Veränderungen im Raman-Spektrum bei, da die Signalintensitäten direkt von der Raman-Streuintensität und der jeweilig fokussierten Probenmenge abhängt.

Die Performancewerte der drei Katalysatoren sind in **Tabelle 5-13** zusammengefasst. Hierbei zeigt sich, dass die beiden Industrie-HPA-Katalysatoren bei gleicher MAS-Selektivität aktiver sind und gleichzeitig weniger Essigsäure als Nebenprodukt bilden. Die Vergleichbarkeit dieser Messungen untereinander ist aufgrund der Tatsache, dass die Performancewerte in einer gleichbleibenden Versuchsanordnung sowie unter identischen Präparations- und Reaktionsbedingungen durchgeführt wurden, durchaus zulässig und gegeben. Die literaturbekannten hohen Umsatz- und Selektivitätswerte von industriell eingesetzten HPA-Katalysatoren werden primär über die Reaktionsführung (GHSV, Temperaturprofil, etc.) eingestellt.

**Tabelle 5-13:** Übersicht über die Katalysatorperformancewerte der Industrie-HPA-Katalysatoren im Vergleich zum eigens präparierten Standard-Katalysator (Cs<sub>2</sub>V-HPA) im Standard-Experiment (330 °C, 2 h).

Nr.	Katalysator	Charge	Besonderheit	$U_{MAC}$ / %	$S_{MAS}$ / %	$S_{ES}$ / %	$A_{MAS}$ / %	$A_{ES}$ / %
10	Cs <sub>2</sub> V-HPA	E	Standard-Katalysator Referenz	14	68	8	10	1
35	Cs <sub>x</sub> V <sub>y</sub> -HPA	Z(1)	teilversalzte V-haltige Industrie-HPA (1)	23	67	3	15	1
36	Cs <sub>x</sub> V <sub>y</sub> -HPA	Z(2)	teilversalzte V-haltige Industrie-HPA (2)	20	68	4	13	1

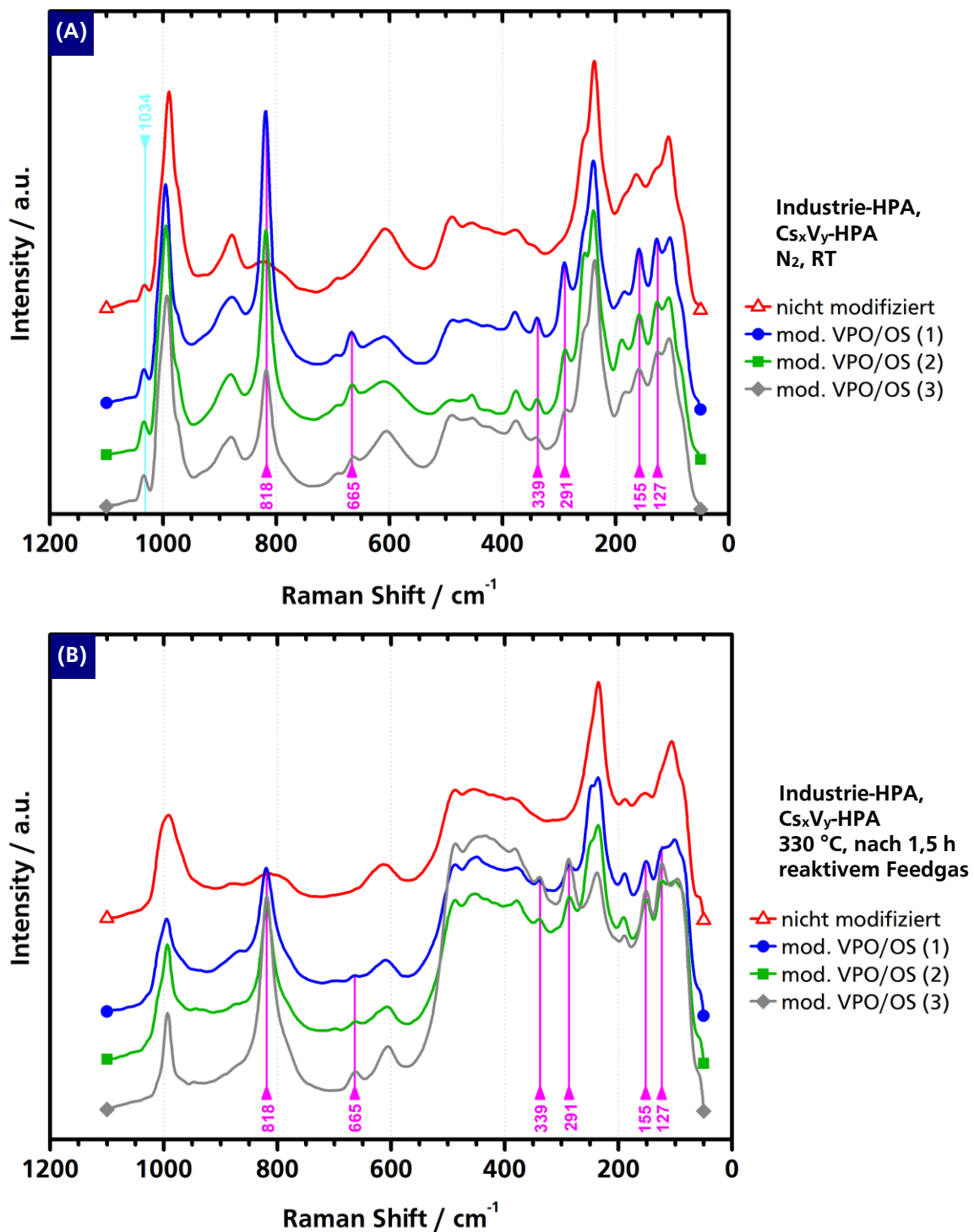
---

### 5.3.2 Modifizierung des Industrie-HPA-Katalysators durch Imprägnierung

Nachdem eine Performancereferenz für den industriellen Benchmark-HPA-Katalysator ermittelt und den eigenen Standard-Katalysatoren (Cs<sub>2</sub>V-HPA) gegenübergestellt wurde, galt es, die *incipient wetness impregnation*-Methodik an dem Industrie-HPA-Katalysator zu untersuchen. Für die eigenen präparierten Standard-Katalysatoren konnte über die Einbringung von 0,5 weiteren Vanadium-Äquivalenten bei identischen Reaktionsbedingungen (Feedgas-Zusammensetzung, Katalysatoreinwaage, Reaktionsdauer, Temperatur) die Ausbeute Methacrylsäure praktisch verdoppelt werden (siehe **Kapitel 5.2.1**).

Daher wurden in dieser Versuchsreihe drei unabhängig voneinander imprägnierte und somit modifizierte Industrie-HPA-Katalysatoren, ausgehend vom unkalzinierten Industrie-HPA-Katalysatorpräkursor, präpariert. Hierbei wurde erneut die vanadylhaltige Lösung aus Vanadiumpentoxid und 0,4 M Oxalsäure (VPO/OS-Route) hergestellt und es wurden ebenfalls zusätzliche 0,5 Vanadium-Äquivalente über die Imprägnierung vor dem Kalzinieren aufgebracht. Es wurden stets jeweils 100 mg frischer Katalysator eingesetzt und in einem Standard-Experiment vermessen. Die gemessenen Raman-Spektren im „as prepared“-Zustand sowie unter Reaktionsbedingungen bei 330 °C sind in **Abbildung 5-28** dargestellt. Die zugehörigen Performancewerte sind in **Tabelle 5-14** zusammengefasst.

Die Spektren im Zustand „as prepared“ zeigen alle eine Raman-Bande bei 1034 cm<sup>-1</sup> und im Falle der imprägnierten Katalysatoren ist diese Bande besonders stark ausgeprägt. Weiterhin lassen für die modifizierten HPA in allen Spektren, sowohl im Zustand „as prepared“ als auch unter Reaktionsbedingungen, Spuren von MoO<sub>3</sub> in den Raman-Spektren beobachten (magentafarbene Markierung, siehe **Abbildung 5-5**). Ansonsten unterscheiden sich die Spektren nicht wesentlich voneinander oder von den bisher vorgestellten Raman-Spektren, außer, dass aufgrund der dunkleren Färbung des Katalysatorpulvers und der somit einhergehenden höheren Lichtabsorption die Quarzglasbande im Bereich von 50-500 cm<sup>-1</sup> stärker detektiert wird. Der charakteristische HPA-Raman-Fingerprint wird hierdurch etwas verzerrt, ist jedoch immer noch vorhanden.



**Abbildung 5-28:** Raman-Spektren der drei über *incipient wetness impregnation* modifizierten Industrie-HPA-Katalysatoren gegenüber einem nicht-modifizierten Industrie-HPA-Katalysator. Gezeigt wird der signifikante Wellenzahlbereich von 50 – 1100 cm<sup>-1</sup> bei normierter Intensität (238 cm<sup>-1</sup>). In Magenta sind Raman-Banden gekennzeichnet, die von MoO<sub>3</sub>-Spezies entstammen.  
 (A) Im Zustand „as prepared“ unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur.  
 (B) Unter reaktivem Feedgas, nach 1,5 h bei 330 °C im Standard-Experiment.

**Tabelle 5-14:** Übersicht über die Katalysatorperformancewerte der imprägnierten Industrie-HPA-Katalysatoren im Vergleich zu der nicht-modifizierten Industrie-HPA-Referenz im Standard-Experiment (330 °C, 2 h).

Nr.	Katalysator	Charge	Besonderheit	$U_{MAC}$ / %	$S_{MAS}$ / %	$S_{ES}$ / %	$A_{MAS}$ / %	$A_{ES}$ / %
35	Cs <sub>x</sub> V <sub>y</sub> -HPA	Z	nicht-mod. Industrie-HPA Referenz	23	67	3	15	1
37	Cs <sub>x</sub> V <sub>y</sub> -HPA/mod	Z/mod(1)	Industrie-HPA mod. mit VPO/OS (1)	50	78	5	39	2
38	Cs <sub>x</sub> V <sub>y</sub> -HPA/mod	Z/mod(2)	Industrie-HPA mod. mit VPO/OS (2)	42	80	4	34	2
39	Cs <sub>x</sub> V <sub>y</sub> -HPA/mod	Z/mod(3)	Industrie-HPA mod. mit VPO/OS (3)	46	79	4	37	2

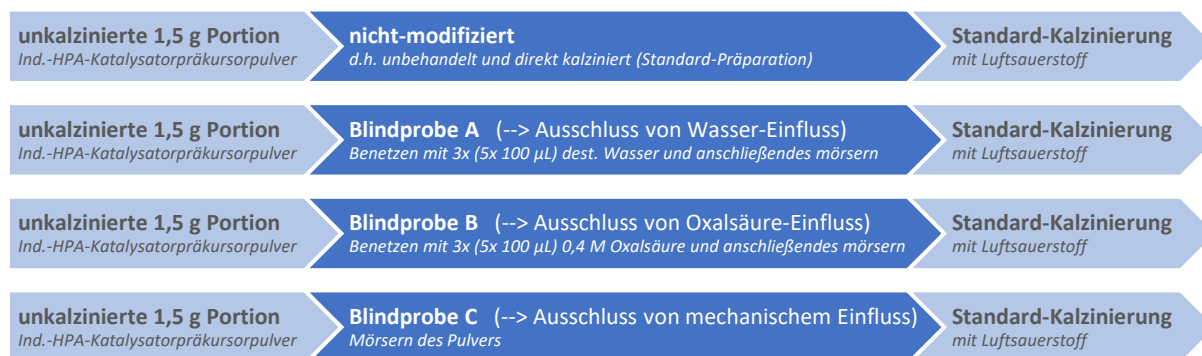
Die Performancewerte in dieser Versuchsreihe verhalten sich analog der in **Kapitel 5.2.1**, da erneut die durch *incipient wetness impregnation* modifizierten HPA-Katalysatoren deutlich aktiver und auch selektiver sind, als die nicht-modifizierte Referenz. Auch hier hat sich im Mittel die Ausbeute an Methacrylsäure bei identischen Reaktionsbedingungen und Einwaagen praktisch verdoppelt. Das ist insofern bemerkenswert, dass durch die einfache oberflächliche Aufbringung von weiteren 0,5 Äquivalenten eines Übergangsmetalls, welches bereits in der HPA-Keggin-Struktur enthalten ist, so deutliche Performanceveränderungen hervorgerufen werden können. Diese Ergebnisse belegen die wichtige Rolle von Vanadium bzw. Vanadylkationen innerhalb dieses Katalysator- und Reaktionssystems, die ausschlaggebend ist für die gute katalytische Aktivität sowie Selektivität zum Wunschprodukt Methacrylsäure.

### 5.3.3 Ausschluss von Präparationseffekten der Imprägnierung über Blindproben

Die in dieser Arbeit entwickelte und angewandte Methodik der *incipient wetness impregnation* beinhaltet präparative Arbeitsschritte, die ggf. ebenfalls Einfluss auf die Katalysatoreigenschaften und die katalytische Performance haben können:

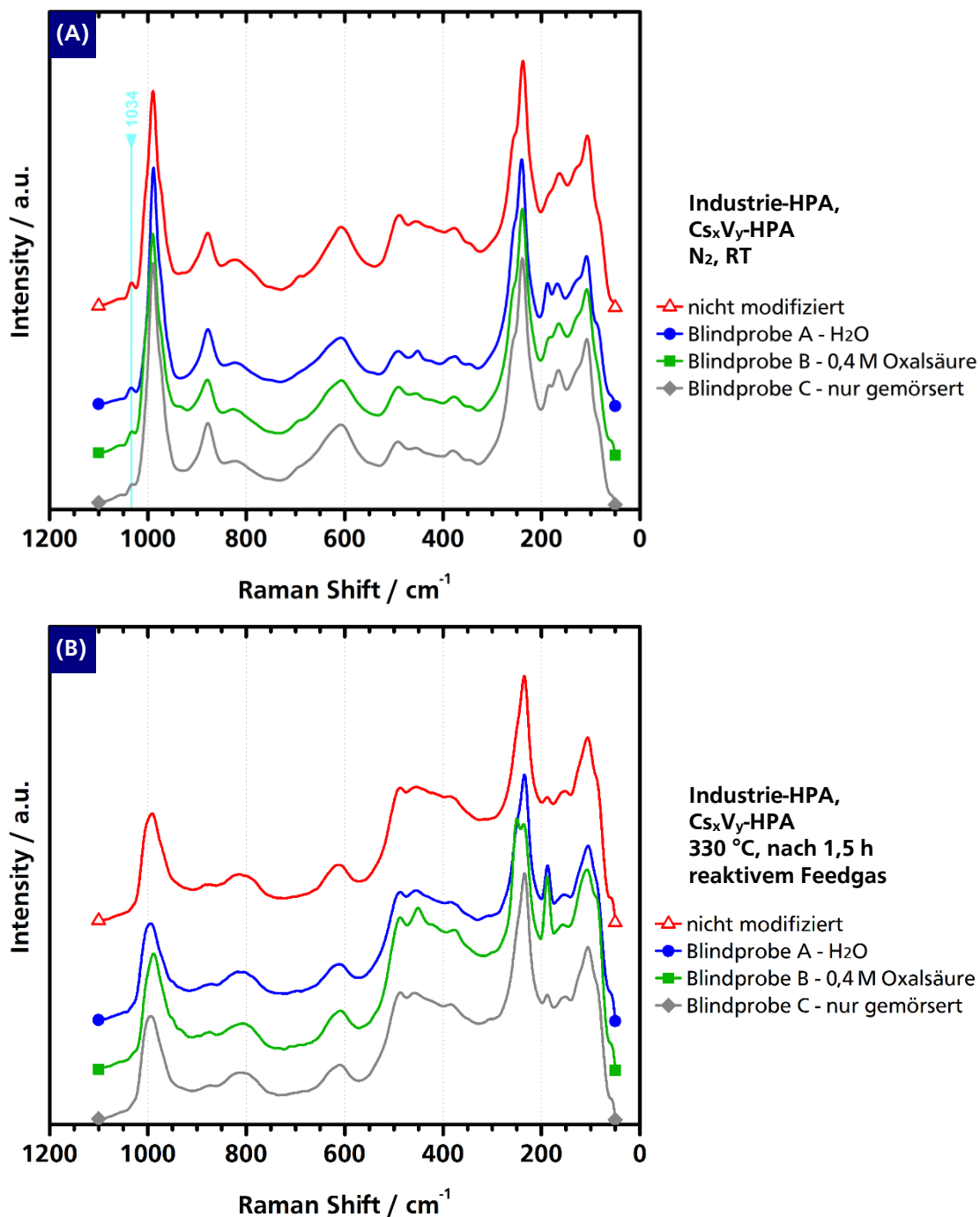
- Das unkalziierte HPA-Katalysatorpräkursorpulver wird mit einer wässrigen 0,4 M Oxalsäure-Lösung, in welcher das Vanadiumpentoxid aufgelöst wird, benetzt. Allein dieser Schritt des Anfeuchtens und partiellen Auflörens des HPA-Katalysatorpräkursorpulvers nach dem Sprühtrocknen könnte bereits Einfluss auf die spätere katalytische Aktivität haben.
- Weiterhin neigt das homogene und feine HPA-Katalysatorpräkursorpulver im Zuge der Imprägnierung zu verklumpen, sodass nach beendeter Aufbringung der gewünschten Menge an Vanadium-Äquivalenten das imprägnierte Katalysatorpräkursorpulver nochmals in einem Mörser homogenisiert wird, bevor es schlussendlich kalziiert wird. Dieser Schritt der Homogenisierung kann durch eine Korngrößenveränderung ebenfalls die spätere Performance beeinflussen.

Um ausschließen zu können, ob die verbesserte Aktivität mit diesen beiden Arbeitsschritten zusammenhängt, die für die Imprägnierungsmethode unumgänglich sind, wurde diese Arbeitsschritte als eine Art Blindprobe am Industrie-HPA-Katalysatorpräkursorpulver durchgeführt. Es wurden ausgehend vom unkalziierten Industrie-HPA-Pulver drei Katalysatoren präpariert, jedoch wurde vor der finalen Kalzinierung der jeweilige Arbeitsschritt als Blindprobe ohne Vanadium-Einbringung durchgeführt. Dies ist in **Abbildung 5-29** vereinfacht dargestellt. Wenn die zuvor beobachtete deutlich verbesserte Aktivität der HPA-Katalysatoren ausschließlich auf die oberflächliche Anreicherung von Vanadylkationen zurückzuführen ist, dürfen die über die Blindproben hergestellten HPA-Katalysatoren nicht signifikant in ihrer Performance von der unbehandelten Industrie-HPA-Referenz abweichen.



**Abbildung 5-29:** Schematische Darstellung der Katalysatorpräparationen zum Ausschluss von Präparationseffekten mittels Blindproben.

Es wurden jeweils 100 mg frischer Katalysator der Blindproben-Präparationsvariationen eingesetzt und in einem Standard-Experiment vermessen. Die gemessenen Raman-Spektren im „as prepared“-Zustand sowie unter Reaktionsbedingungen bei 330 °C sind in **Abbildung 5-30** dargestellt. Die zugehörigen Performancewerte sind in **Tabelle 5-15** zusammengefasst.



**Abbildung 5-30:** Raman-Spektren der Blindproben zum Ausschluss von Präparationseffekten der Industrie-HPA-Katalysatoren gegenüber einem nicht-modifizierten Industrie-HPA-Katalysator. Gezeigt wird der signifikante Wellenzahlbereich von 50 – 1100  $\text{cm}^{-1}$  bei normierter Intensität (238  $\text{cm}^{-1}$ ).

(A) Im Zustand „as prepared“ unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur.

(B) Unter reaktivem Feedgas, nach 1,5 h bei 330 °C im Standard-Experiment.



Die Spektren im Zustand „as prepared“, sowie unter Reaktionsbedingungen bei 330 °C und reaktivem Feedgas sehen alle unauffällig aus und es lassen sich keine signifikanten Änderungen feststellen. Die Bande bei 1034 cm<sup>-1</sup> ist in allen Spektren im Zustand „as prepared“ sichtbar, jedoch ist die Intensität erwartungsgemäß in den drei Spektren der modifizierten Katalysatoren nicht stärker ausgeprägt, da kein zusätzliches Vanadium eingebracht wurde. Der charakteristische HPA-Raman-Fingerprint ist stets vorhanden. In den Spektren die unter Reaktionsbedingungen aufgezeichnet wurden sind Quarzglas-Banden sichtbar. Hinsichtlich der Katalysatorperformanzenwerte zeigt es sich, dass die vier HPA-Katalysatoren im Rahmen der Messgenauigkeit identisch zueinander sind. Somit haben die für die *incipient wetness impregnation* Methode unumgänglichen Arbeitsschritte der wässrigen Imprägnierung mit Oxalsäure sowie nachfolgenden Behandlung im Mörser keinen positiven oder negativen Effekt auf die Katalysatorperformance. Damit muss die in den vorherigen Kapiteln beobachtete signifikante Aktivitätssteigerung unmittelbar und direkt mit der eingebrachten Vanadylspezies zusammenhängen.

**Tabelle 5-15:** Übersicht über die Katalysatorperformanzenwerte der Blindproben zum Ausschluss von Präparationseffekten der Industrie-HPA-Katalysatoren gegenüber einem nicht-modifizierten Industrie-HPA-Katalysator im Standard-Experiment (330 °C, 2 h).

Nr.	Katalysator	Charge	Besonderheit	$U_{MAC}$ / %	$S_{MAS}$ / %	$S_{ES}$ / %	$A_{MAS}$ / %	$A_{ES}$ / %
35	Cs <sub>x</sub> V <sub>y</sub> -HPA	Z	nicht-modifizierte Industrie-HPA Referenz	23	67	3	15	1
40	Cs <sub>x</sub> V <sub>y</sub> -HPA	Z/BP-A	Ind.-HPA - Blindprobe A - H <sub>2</sub> O	22	70	2	15	1
41	Cs <sub>x</sub> V <sub>y</sub> -HPA	Z/BP-B	Ind.-HPA - Blindprobe B - 0,4 M Oxalsäure	21	70	5	15	1
42	Cs <sub>x</sub> V <sub>y</sub> -HPA	Z/BP-C	Ind.-HPA - Blindprobe C - nur gemörsert	18	75	2	14	1

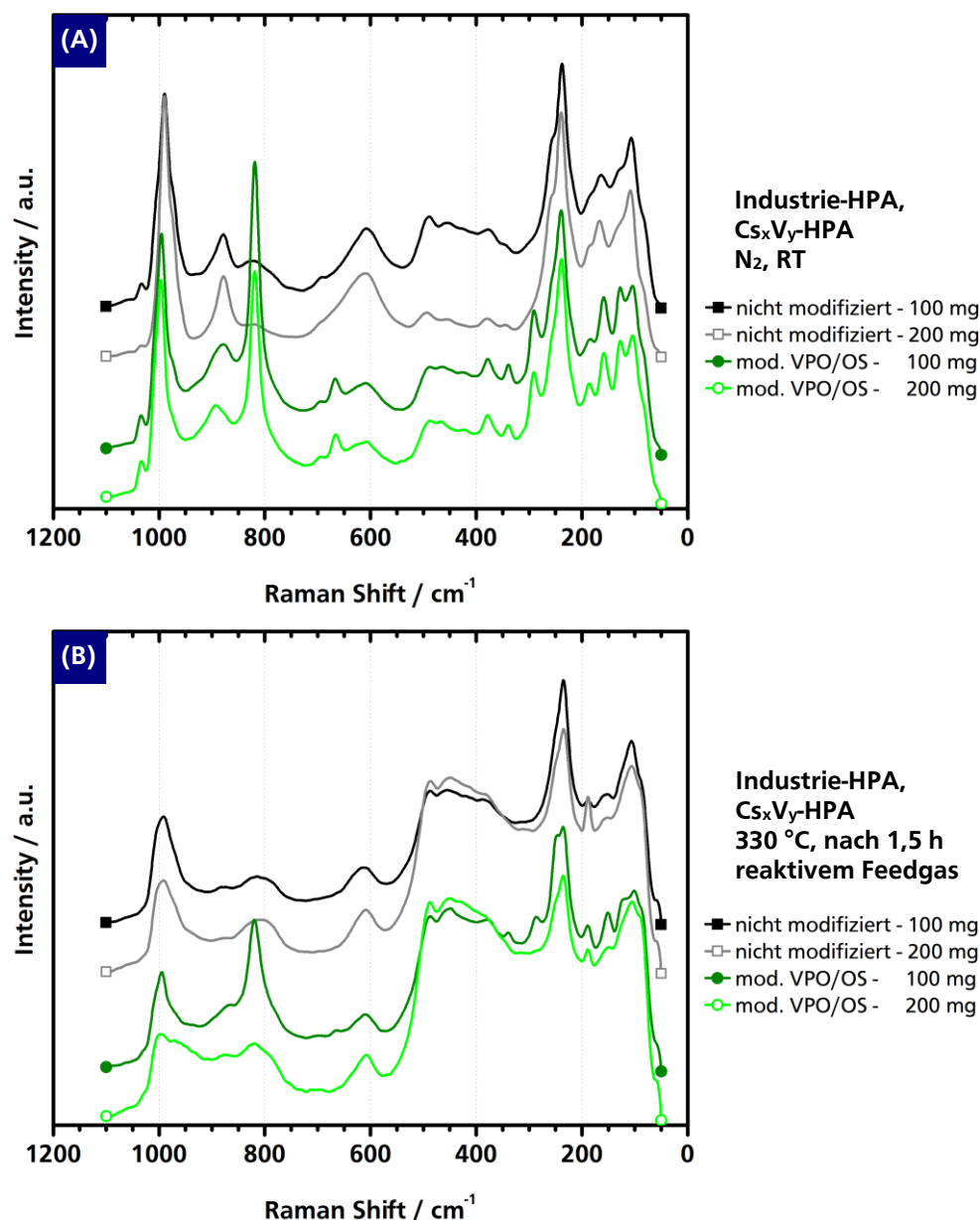
---

### 5.3.4 Massenvariation bzgl. der Katalysatoreinwaage

Die in den Patenten und der Literatur beschriebenen Umsätze für HPA-Katalysatoren sind aufgrund der Reaktionsführung (GHSV, Temperaturprofil, etc.) deutlich höher ausgeprägt. Nichtsdestotrotz wurde für die hier eigens präparierten und modifizierten industriellen HPA-Katalysatoren eine Verdoppelung der Katalysatoreinwaage untersucht, um die Performancesteigerung durch die Imprägnierung näher bewerten zu können. Hierzu wurden für zwei der in den vorherigen Kapiteln beschriebenen HPA-Katalysatoren Standard-Experimente mit jeweils frischen 200 mg Katalysator durchgeführt. Die gemessenen Raman-Spektren im „as prepared“-Zustand sowie unter Reaktionsbedingungen bei 330 °C sind in **Abbildung 5-31** dargestellt. Die Performancewerte sind in **Tabelle 5-16** zusammengefasst.

Für die Massenvariation verhalten sich die Spektren im Zustand „as prepared“ sowie unter Reaktionsbedingungen bei 330 °C und reaktivem Feedgas erwartungsgemäß innerhalb eines Katalysatortyps identisch und es lassen sich keine signifikanten Änderungen feststellen. In Hinblick auf die beobachteten Performancewerte der Katalysatoren zeigt es sich, dass durch die erhöhte Katalysatormenge der Umsatz erwartungsgemäß steigt. Bei dem nicht über *incipient wetness impregnation* modifizierten Katalysatorsystem kann bei zweifach höherer Katalysatoreinwaage die Ausbeute an Methacrylsäure nahezu verdoppelt werden. Im Falle des modifizierten Industriekatalysators ist der relative Ausbeutezuwachs nicht so stark ausgeprägt, jedoch ist die absolute Ausbeute bereits bei 100 mg Katalysatoreinwaage deutlich höher als im Falle der nicht-modifizierten Vergleichsmessung bei 200 mg Katalysatoreinwaage. Für beide 200 mg Messungen werden gesteigerte Selektivitäten gegenüber den 100 mg Messungen beobachtet, dass über den örtlich anderen Reduktionsgrad des Katalysators erklärt werden kann. Im Falle der ca. doppelt so langen Katalysatorschüttung (200 mg vs. 100 mg Experiment) stellt sich offensichtlich entlang der Katalysatorschüttung ein für die Selektivoxidation geeigneteres Reduktionsprofil ein. Gleichzeitig steigt jedoch auch die Verweilzeit von bereits zum Wunschprodukt oxidierten Methacrylsäure, weshalb auch eine leicht gesteigerte Selektivität und Ausbeute bzgl. des ungewünschten Nebenprodukts an Essigsäure beobachtet werden kann.

Letztendlich kann die durch Vanadylimprägnierung eingebrachte gesteigerte Aktivität des HPA-Katalysators auch für höhere Einwaagen beobachtet werden. So könnte beispielsweise die absolute Menge an Katalysatoreinsatz bei technischen Anwendungen bei gleichwertiger Ausbeute reduziert werden, was sich positiv auf die Katalysatorherstellungskosten auswirkt.



**Abbildung 5-31:** Raman-Spektren der über *incipient wetness impregnation* modifizierten Industrie-HPA-Katalysatoren gegenüber einem nicht-modifizierten Industrie-HPA-Katalysator bei Katalysatoreinwaagen von 100 und 200 mg. Gezeigt wird nur der signifikante Wellenzahlbereich von 50 – 1100 cm<sup>-1</sup> bei normierter Intensität (238 cm<sup>-1</sup>) in einer gestapelten Darstellung.  
**(A)** Im Zustand „as prepared“ unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur.  
**(B)** Unter reaktivem Feedgas, nach 1,5 h bei 330 °C im Standard-Experiment.

**Tabelle 5-16:** Übersicht über die Katalysatorperformancewerte der imprägnierten Industrie-HPA-Katalysatoren im Vergleich zur nicht-modifizierten Industrie-HPA-Referenz für unterschiedliche Katalysatoreinwaagen (100 und 200 mg) im Standard-Experiment (330 °C, 2 h).

Nr.	Katalysator	Charge	Besonderheit	$U_{MAC}$ / %	$S_{MAS}$ / %	$S_{ES}$ / %	$A_{MAS}$ / %	$A_{ES}$ / %
35	Cs <sub>x</sub> V <sub>y</sub> -HPA	Z	Ind.-HPA - nicht-modifiziert - 100 mg	23	67	3	15	1
43	Cs <sub>x</sub> V <sub>y</sub> -HPA	Z	Ind.-HPA - nicht-modifiziert - 200 mg	33	80	5	27	1
37	Cs <sub>x</sub> V <sub>y</sub> -HPA/mod	Z/mod	Ind.-HPA - mod. VPO/OS - 100 mg	50	78	5	39	2
44	Cs <sub>x</sub> V <sub>y</sub> -HPA/mod	Z/mod	Ind.-HPA - mod. VPO/OS - 200 mg	63	80	8	50	5

---

### 5.3.5 Langzeitstabilitäts-Abschätzung mittels TP-Reaktionsapparatur

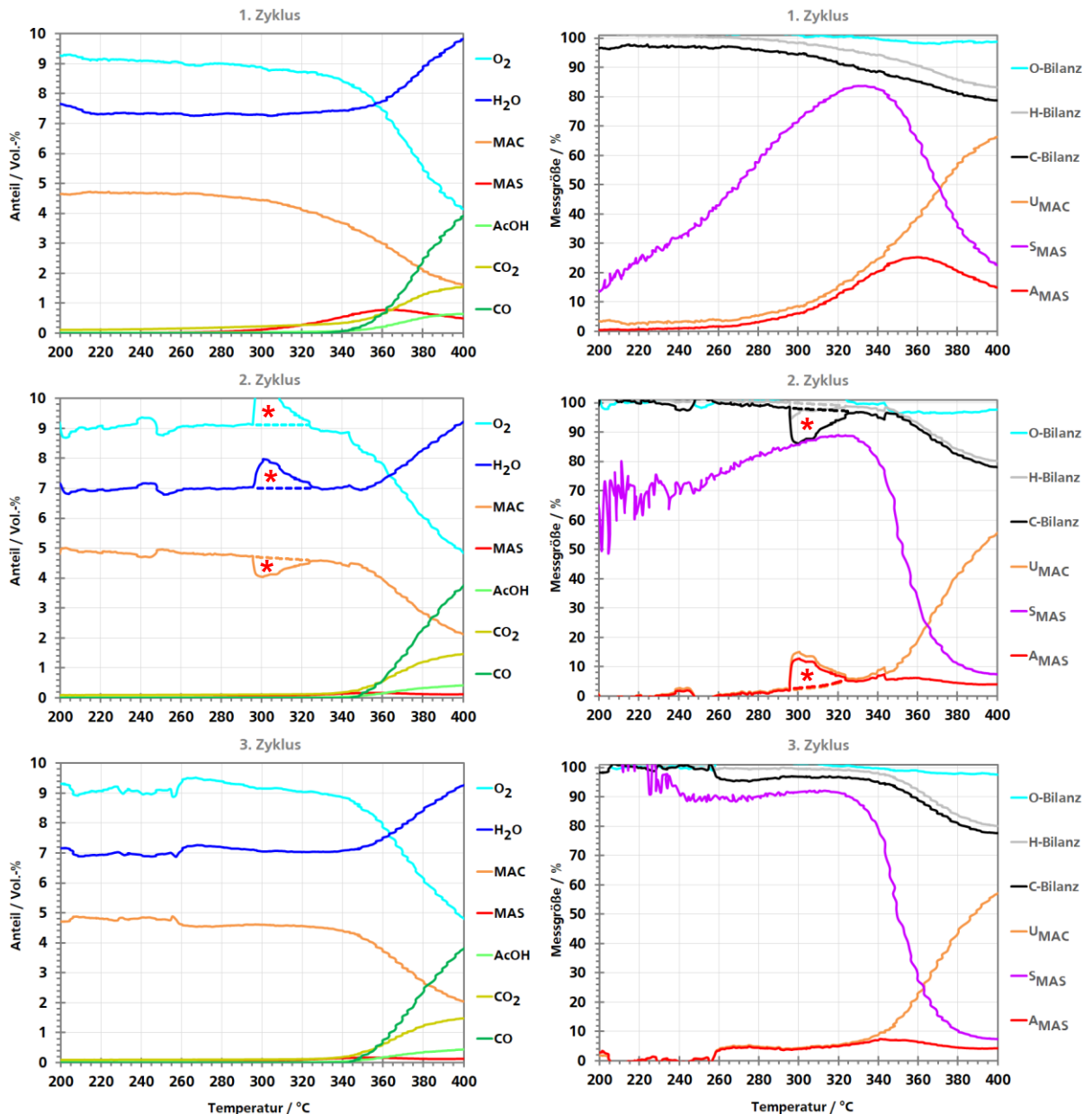
Trotz der erheblich besseren katalytischen Aktivität von Heteropolysäuren gegenüber den artverwandten Mischoxiden ist die wesentlich schlechtere Langlebigkeit der vornehmliche Nachteil von HPA bei der Selektivoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure. Da sich die Standzeit von technischen HPA-Katalysatoren auf ca. ein Jahr beschränkt und der damit verbundene Katalysatoraustausch und die Stillstandszeit erhebliche wirtschaftliche Ausfälle für die Betreiber bedeuten, ist eine signifikante Verbesserung hinsichtlich der Standzeit um einiges attraktiver als die reine Aktivitätssteigerung. Das literaturbekannte charakteristische Einfahrverhalten von Heteropolysäurekatalysatoren erschwert zwar das Screening bezüglich besonders langzeitstabiler Katalysatoren, jedoch können durch sogenannte Stresstests erste Aussagen über die Stabilität von verschiedenen HPA-Katalysatoren abgeleitet werden.

Daher wurden mittels der im Arbeitskreis etablierten und vorhandenen TP-Reaktionsapparatur (siehe **Kapitel 4.2.3**) vergleichende Messungen zwischen zwei industriellen HPA-Katalysatoren durchgeführt. Als Referenz diente hierfür ein nicht-modifizierter Industrie-HPA-Katalysator (Benchmark-HPA-Katalysator siehe **Kapitel 5.3.1**). Vergleichend hierzu wurde ein über *incipient wetness impregnation* modifiziertes Industrie-HPA-Katalysator-Homolog (siehe **Kapitel 5.3.2**), das unter identischen Bedingungen kalziniert wurde, gegenübergestellt. Bei identischer Einwaage von jeweils frischen 100 mg HPA-Katalysatorpulver durchliefen beide Katalysatoren identische Temperatur-/Feedgas-Programme an der TP-Reaktionsapparatur. Hierbei werden drei Messzyklen durchlaufen, welche den thermischen Stress auf den Katalysator simulieren sollen (siehe **Kapitel 4.3.4**). Innerhalb der temperatur-programmierten Heizrampen mit  $10 \text{ K min}^{-1}$  wird von 150 auf 400 °C aufgeheizt und reaktives Feedgas bei einem Gesamtvolumenstrom von  $20 \text{ NmL min}^{-1}$  in Analogie zum Standard-Experiment dosiert. Das entstehende Reaktionsgas wird über das *Online-MS* analysiert, sodass zeitaufgelöst Informationen über Umsatz und Selektivität der jeweiligen Zyklen ermittelt werden können. Die Ergebnisse bzgl. der Katalysatorperformance für beide HPA-Katalysatoren sind in **Abbildung 5-32** und **Abbildung 5-33** für die einzelnen Zyklen zusammengefasst.

Für den nicht-modifizierten Benchmark-HPA-Katalysator wird hierbei bereits ab dem zweiten Zyklus ein signifikanter Aktivitätsrückgang beobachtet. Zwar ist die Selektivität zwischen 300 bis 340 °C noch hoch, jedoch bricht der Umsatz ab dem zweiten Zyklus extrem ein und erreicht bis 360 °C nicht einmal mehr 20 %. Hierdurch sinkt die Ausbeute an Methacrylsäure auf ca. 30 % des ersten Zyklus für den zweiten und dritten Zyklus. Die vermehrte Essigsäure-Bildung sowie Totaloxidation setzen ab > 340 °C ein, was an den Volumenteilen von Essigsäure, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid ersichtlich wird.

Hinsichtlich der Elementbilanzen für Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff kann für Temperaturen ab  $>360\text{ }^{\circ}\text{C}$  die Bildung von Coke-Ablagerungen bzw. weiterer nicht kalibrierter organischen Substanzen abgeleitet werden, da jenseits dieser Temperaturen die Bilanzen für Kohlenstoff und Wasserstoff wegdriften.

### Stresstest des nicht-modifizierten Benchmark-HPA-Katalysators



**Abbildung 5-32:** Messergebnisse der drei Zyklen des Stresstests zur Abschätzung der Langzeitstabilität für den nicht-modifizierten Industrie-HPA-Katalysator, gemessen an der TP-Reaktionsapparatur.

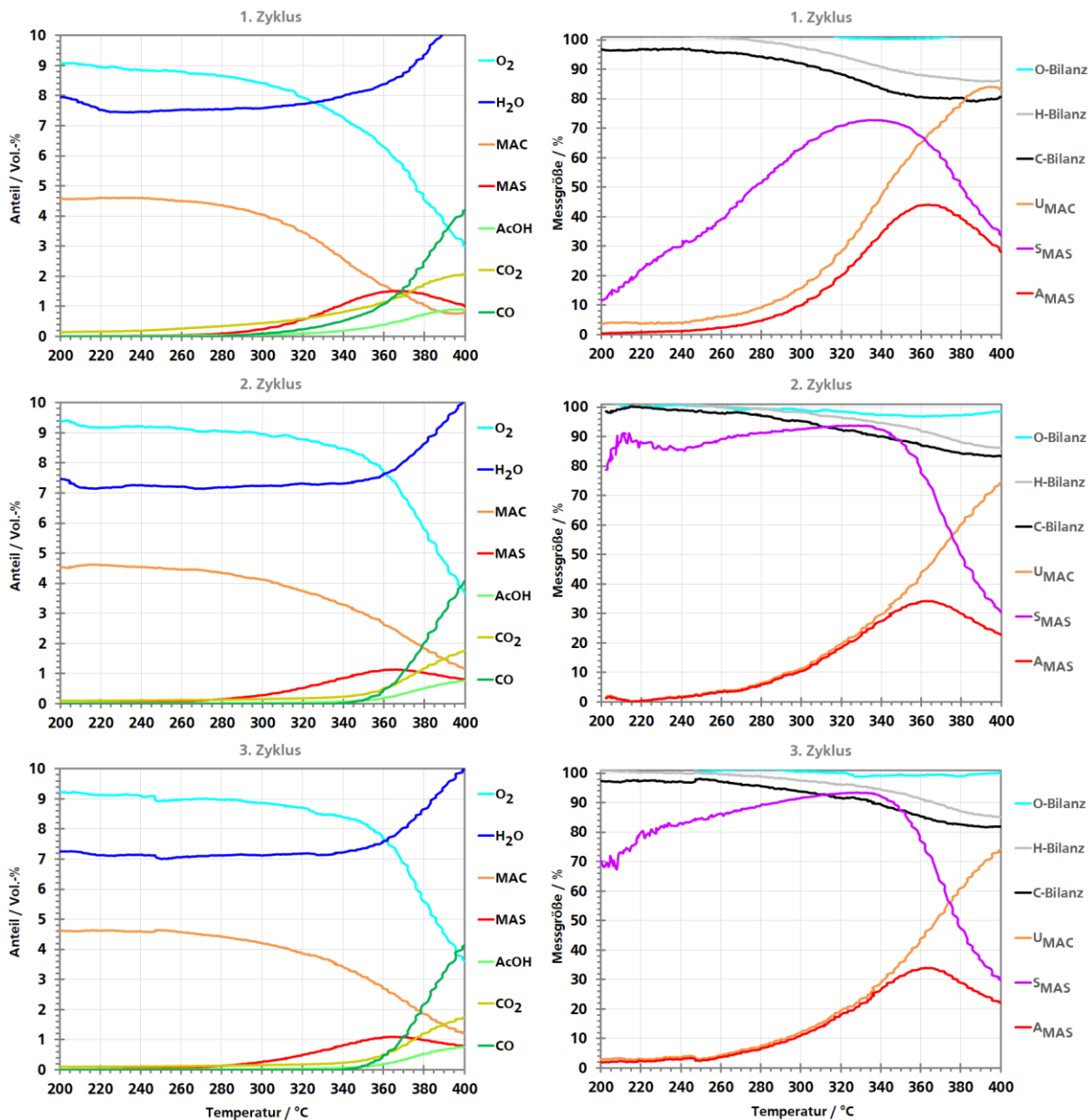
(links) Anteile der jeweiligen Komponenten im Volumenstrom in Prozent (He ausgeblendet)

(rechts) Charakteristische Kenngrößen Methacrolein-Umsatz, Selektivität und Ausbeute an Methacrylsäure sowie die Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoff-Bilanz des Reaktionssystems.

Rote Markierung \* = Messartefakt aufgrund von Druckschwankungen im MAC-Sättiger.

Interpolation des Datenverlaufs über gestrichelte Linie angedeutet.

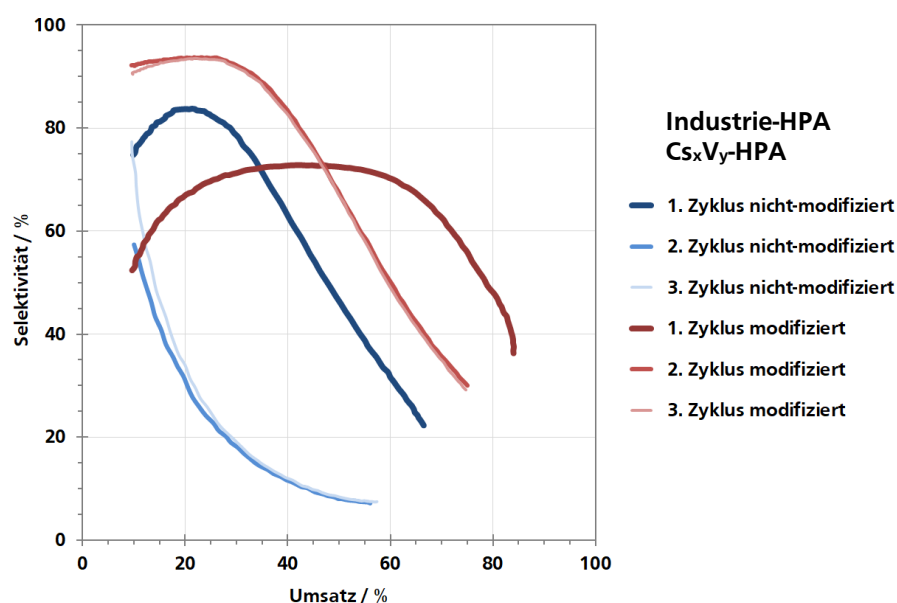
## Stresstest des durch Imprägnierung modifizierten HPA-Katalysators



**Abbildung 5-33:** Messergebnisse der drei Zyklen des Stresstests zur Abschätzung der Langzeitstabilität für den über *incipient wetness impregnation* modifizierten Industrie-HPA-Katalysator (VPO/OS-Route), gemessen an der TP-Reaktionsapparatur.  
**(links)** Anteile der jeweiligen Komponenten im Volumenstrom in Prozent (He ausgeblendet)  
**(rechts)** Charakteristische Kenngrößen Methacrolein-Umsatz, Selektivität und Ausbeute an Methacrylsäure sowie die Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoff-Bilanz des Reaktionssystems.

Im Falle des über *incipient wetness impregnation* modifizierten Industrie-HPA-Katalysators wird unter identischen Reaktionsbedingungen zwar ebenfalls eine Verminderung der katalytischen Performance nach dem ersten Zyklus beobachtet, jedoch fällt dieses bedeutend geringer aus. Der Umsatz sinkt geringfügig während die Selektivität analog zur nicht-modifizierten Referenz auf einem hohen Niveau bleibt und folglich die Ausbeute an Methacrylsäure für den zweiten und dritten Zyklus immer noch in der Größenordnung vom ersten Zyklus liegen.

Zudem ist die katalytische Performance des imprägnierten Systems initial schon signifikant höher als die des nicht-modifizierten Benchmark-HPA-Katalysators, was ersichtlich wird, wenn der dritte Zyklus des modifizierten HPA-Katalysators mit dem ersten Zyklus des nicht-modifizierten Systems verglichen wird. Die Essigsäure-Bildung und Totaloxidationsreaktionen verhalten sich in beiden Versuchsreihen in etwa identisch. Ebenfalls kann in dieser Versuchsreihe das in der Literatur beschriebene charakteristische Einfahrverhalten von HPA-Katalysatoren beobachtet werden, da sich die katalytische Performance zwischen den ersten und weiteren Zyklen durchaus nochmal ändert.<sup>[15, 72, 83, 85]</sup> Das nachfolgend aufgeführte Selektivitäts-/Umsatz-Diagramm in **Abbildung 5-34** fasst die Beobachtungen aus den Versuchen zur Langzeitstabilitäts-Abschätzung nochmal zusammen.



**Abbildung 5-34:** Selektivitäts-/Umsatz-Diagramm der Versuchsreihe zur Abschätzung der Langzeitstabilität der beiden Industrie-HPA-Katalysatoren (TP-Reaktionsexperiment). Für das nicht-modifizierte als auch das durch Imprägnierung modifizierte Katalysatorsystem sind jeweils alle drei Zyklen dargestellt.

Hinsichtlich Performance und Langzeitstabilität weist der durch *incipient wetness impregnation* modifizierte HPA-Katalysator signifikant bessere Resultate auf, was auch innerhalb der Standard-Experimente mit der *In-situ*-Raman-Messzelle mit *Online*-GC beobachtet werden konnte. Zwar lassen sich die Ergebnisse der beiden Versuchsaapparaturen aufgrund der unterschiedlichen Analyse- und Betriebsmethoden nicht direkt miteinander vergleichen, jedoch liegt die Katalysatorperformance in der gleichen Größenordnung. Ergebnisse von Versuchsreihen, die in der gleichen Apparatur gemessen wurden, lassen sich aufgrund der zugrunde liegenden identischen Rahmenbedingungen jedoch direkt miteinander vergleichen.





---

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

---

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Rolle von Vanadium bei der Partialoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure an Heteropolysäuren mittels *In-situ*-Raman-Spektroskopie eingehend untersucht werden. Der Schwerpunkt lag hierbei auf der Vanadylspezies ( $\text{VO}^{2+}$ ), welche bei Vanadomolybdophosphorsäuren unter Reaktionsbedingungen aus der Primärstruktur der Keggin-Anionen in die Sekundärstruktur migriert und dort die kationischen Positionen besetzt. Neben diesem natürlichen Prozess der Ausbildung von Vanadylspezies konnte eine gezielte Anreicherung durch nasschemische Imprägnierung (*incipient wetness impregnation*) der HPA-Katalysatoren vor der Kalzinierung näher untersucht und etabliert werden. Die für die Katalyse wichtige Vanadylspezies konnte durch *Ex-situ*- und *In-situ*-Raman-Messungen verfolgt werden und gleichzeitig konnte die gesteigerte Katalysatorperformance über die Vanadylspezies-Anreicherung als Struktur-Wirkungs-Beziehung beobachtet werden.

### ANLAGENINBETRIEBNAHME UND ERSTE ERKENNTNISSE AN NICHT-MODIFIZIERTE HETEROPOLYSÄUREN

Zur Durchführung der angestrebten Versuchsreihen konnte zunächst eine neue Versuchsanlage bestehend aus einer Quarzglas-Rohrreaktor-Kinetikapparatur mit *In-situ*-Raman-Messzelle und *Online*-GC aufgebaut werden. Mittels dieser Apparatur konnte zunächst die etablierte mehrstufige Katalysator-Herstellung (HPA-Präkursorlösung, Sprühtrocknung, Kalzinierung) hinsichtlich ihrer Reproduzierbarkeit verifiziert werden. Die hierdurch voneinander unabhängig hergestellten nicht-modifizierten Standard-Katalysatoren ( $\text{Cs}_2\text{V}$ -HPA) erzielten in mehrfach wiederholten Versuchen reproduzierbare Umsätze und Selektivitäten sowie qualitativ identische Raman-Spektren.

Alle Spektren weisen den literaturbekannten und charakteristischen HPA-Raman-Fingerprint auf und es konnten keine Metalloxid-Verunreinigungen ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) als Folge von ungeeigneter Herstellungs- oder Kalzinierungsbedingungen detektiert werden. Für Versuche mit kohlenstoffhaltigen Feedgas-Komponenten (MAC) konnten teilweise unterschiedlich stark ausgeprägte Coke-Banden bei ca.  $1380\text{ cm}^{-1}$  und  $1585\text{ cm}^{-1}$  in den Spektren beobachtet werden. Diese waren in der Regel umso intensiver ausgeprägt, je weniger (Reoxidations-)Sauerstoff im Feedgas enthalten war. Da sich die Coke-Banden nicht mit dem charakteristischen HPA-Raman-Fingerprint überlagern und die Auswertung nicht behindern, spielen sie in dieser Arbeit eine eher untergeordnete Rolle. Die wichtigste Beobachtung innerhalb der hier untersuchten Spektren stellt die Raman-Bande bei  $1034\text{ cm}^{-1}$  dar, die der Vanadylspezies zugeordnet wird.

---

Um ein vertieftes Verständnis über die Charakteristiken dieser Bande zu entwickeln, wurden Versuche zum Einfluss verschiedener Feedgas-Komponenten auf einen Standard-Katalysator ( $\text{Cs}_2\text{V-HPA}$ ) durchgeführt. Unter der Annahme, dass der literaturbekannte Wasserausbau sowie die Ausbildung der lakunären Strukturen der HPA-Katalysatoren im untersuchten Temperaturbereich stattfinden müssen, sollten diese Restrukturierungsprozesse über die Raman-Spektren verfolgt werden können. Die wichtigsten Beobachtungen sind nachfolgend stichpunktartig zusammengefasst:

- Der bei 330 °C stattfindende Ausbau von konstitutionellem Wasser führt zur Migration von Vanadium aus der Primärstruktur des Keggin-Anions in die Sekundärstruktur und manifestiert sich in einer Vanadylbande bei  $1034\text{ cm}^{-1}$ . Diese Bande ist bei Abwesenheit von reduktiven Feedgas-Komponenten (hier MAC oder  $\text{H}_2$ ) deutlich ausgebildet, jedoch bei reaktiven oder reduktiven Feedgas-Kompositionen nicht zu beobachten.
- Die Spektren bei 330 °C unterscheiden sich gegenüber den Spektren bei 150 °C oder RT dadurch, dass die Banden-Intensität der verbrückenden ( $\text{M-O}_b\text{-M}$  bei  $878\text{ cm}^{-1}$ ) und eckenverknüpfenden ( $\text{M-O}_e\text{-M}$  bei  $608\text{ cm}^{-1}$ ) Metall-Sauerstoff-Bindungen deutlich absinkt. Dies lässt sich auf die Ausbildung von Defektstrukturen zurückführen, da  $\text{MoO}_x$ - und  $\text{VO}_x$ -Fragmente aus den Keggin-Anionen ausgebaut werden und die kationischen Positionen in der Sekundärstruktur einnehmen.
- Bei der Anwesenheit von reaktivem oder reduktivem Feedgas und einer Reaktionstemperatur von 330 °C zeigen alle Banden der Metall-Sauerstoff-Bindungen ( $\text{O}_b > \text{O}_e > \text{O}_t$ ) im charakteristischen HPA-Raman-Fingerprint relativ betrachtet die geringsten Intensitäten. Dies zeigt, dass diese Sauerstoffatome teilweise aus dem HPA-Katalysator ausgebaut werden.
- Im Rahmen der in dieser Arbeit untersuchten Bedingungen (Temperatur, Feedgas-Zusammensetzungen, GHSV) waren diese Vorgänge stets reversibel, was durch alternierende Oxidativ/Reaktiv- bzw. Reduktiv/Oxidativ-Zyklen bewiesen werden konnte.

Nachdem diese spektroskopische Bestätigung der literaturbekannten Restrukturierungsprozesse von HPA-Katalysatoren unter prozessrelevanten *In-situ*-Bedingungen erfolgreich durchgeführt wurde, konnten erste Struktur-Wirkungs-Beziehungen näher untersucht werden. Der bereits in anderen Publikationen untersuchte Einfluss von verschiedenen Sauerstoff- und Wasser-Konzentrationen im Feedgas wurde in dieser Arbeit nochmals untersucht, wobei zusätzlich zur Katalysatorperformance erstmals zeitgleich *In-situ*-Raman-Spektren gemessen wurden.<sup>[10, 35, 106, 112]</sup> Die Variation der Sauerstoff-Konzentration erfolgte im Bereich von 0 – 15 % ( $\text{L L}^{-1}$ ) und die Wasser-Konzentration wurde im Bereich von 0 – 30% ( $\text{L L}^{-1}$ ) untersucht.

---

So konnte innerhalb der O<sub>2</sub>-Variationsreihe bei völliger Abwesenheit von Gasphasen-Sauerstoff (0 % (L L<sup>-1</sup>)) zwar beobachtet werden, dass die Intensität der Banden der Metall-Sauerstoff-Spezies auf ein niedriges Niveau abnahm, aber gleichzeitig keine Segregation von z. B. MoO<sub>3</sub> beobachtet werden konnte. Der charakteristische HPA-Raman-Fingerprint blieb erhalten.

Für die Wasser-Variationsreihe konnte für steigenden Wasseranteil im Feedgas sowohl die durch DÜRR ET AL. beobachtete Umsatzsteigerung als auch das Selektivitätsoptimum reproduziert werden.<sup>[106, 112]</sup> Bei hohen Wasseranteilen im Feedgas erfolgt entweder die überproportional beschleunigte Reoxidation oder es werden zu viele Metall-Sauerstoff-Bindungen hydrolysiert, sodass die Dichte an Aktivzentren auf der Katalysatoroberfläche zu hoch wird, was die Wahrscheinlichkeit einer Folgeoxidation erhöht. Im Falle von völliger Abwesenheit von Wasser im Feedgas (0 vs. 5 % (L L<sup>-1</sup>)) könnte sich der niedrigere Umsatz und die niedrigere Selektivität über die verlangsamte Reoxidation und den fehlenden desorptionsfördernden Charakter erklären lassen.

Neben dem Einfluss der Feedgas-Zusammensetzungen wurde im Rahmen dieser Arbeit auch eine Zusammensetzungsvariation als Versalzungsreihe des vanadiumhaltigen und vanadium-freien HPA-Katalysators untersucht. Für die vanadiumhaltige HPA-Versalzungsreihe (Cs<sub>x</sub>V-HPA, mit x = 0, 1, 2, 3, 4) konnte für alle nicht- und teilversalzten HPA-Katalysatoren ein MAC-Umsatz und eine Selektivität zu MAS beobachtet werden. Mit steigendem Cäsium-versalzungsgrad steigt die Selektivität zum Nebenprodukt Essigsäure stetig an, was sich mit der steigenden Basizität des Katalysators erklären lässt, da das Wunschprodukt Methacrylsäure immer stärker adsorbiert und somit die Wahrscheinlichkeit einer Folgeoxidation erhöht wird. Für diese HPA-Systeme lässt sich nach der Reaktion bei 330 °C die Vanadylbande bei 1034 cm<sup>-1</sup> als kleine Schulter in allen *Ex-Situ*-Spektren beobachten. Im Falle der vollversalzten Cs<sub>4</sub>V-HPA bricht der oben beschriebene Trend bzgl. der Aktivität komplett zusammen und es lässt sich gar kein messbarer Umsatz detektieren. Die Raman-Spektren verdeutlichen diesen Sachverhalt, da sich über das komplette Experiment praktisch keine signifikanten Änderungen der Bandenintensitäten beobachten lassen. Weder eine Vanadylbande, noch eine Intensitätsminderung der Metall-Sauerstoff-Bindungen (O<sub>b</sub>, O<sub>e</sub>, O<sub>i</sub>) im charakteristischen HPA-Raman-Fingerprint ist ersichtlich. Aufgrund der Tatsache, dass vollversalzte Heteropolysäuren als besonders thermisch stabil gelten und weil alle kationischen Positionen in der Sekundärstruktur vollständig mit Cäsiumkationen besetzt sind, können Cs<sub>4</sub>V-HPA weder konstitutionelles Wasser ausbauen, noch lakunäre Strukturen ausbilden. Somit kann die katalytische Inaktivität für vollversalzte Heteropolysäuren hinreichend spektroskopisch verfolgt und begründet werden.

---

Bei der Versalzungsreihe der vanadiumfreien HPA ( $\text{Cs}_x\text{-HPA}$  mit  $x = 0, 1, 2, 3$ ) konnte ein identischer Trend bzgl. des MAC-Umsatzes beobachtet werden, der stetig ansteigt und beim vollversalzten Katalysator komplett einbricht. Die vanadiumfreien HPA sind gegenüber ihren vanadiumhaltigen Homologen auf einem niedrigeren Aktivitätsniveau. Erwartungsgemäß wurde für keine der Bedingungen in dieser Versuchsreihe eine Vanadylbande bei  $1034\text{ cm}^{-1}$  im Raman-Spektrum beobachtet aufgrund der Abwesenheit von Vanadium. Da jedoch auch die vanadiumfreien Katalysatoren eine moderate Aktivität zeigten, kann festgehalten werden, dass die besondere Rolle von Vanadium lediglich zu verbesserten Aktivitäten und teilweise auch Selektivitäten führt, aber nicht alleinig für die Oxidation von Methacrolein verantwortlich sein kann. Vergleichend zwischen den vanadiumhaltigen und den vanadiumfreien HPA kann somit beobachtet werden, dass die gemischtvalenten Übergangsmetallkationen in den jeweiligen Metall-Sauerstoff-Bindungen förderlich für die Aktivität sind.

#### ÜBER INCIPIENT WETNESS IMPREGNATION MODIFIZIERTE HETEROPOLYSÄUREN

Mit den bisherigen Beobachtungen innerhalb dieser Arbeit und den *in-situ*-spektroskopisch verifizierten Struktur-Wirkungs-Beziehungen konnte gezeigt werden, dass Vanadium nicht zwingend essentiell ist für aktive und selektive HPA-Katalysatoren, es jedoch zu einer signifikanten Verbesserung der katalytischen Performance beitragen kann. Eine zwingende Grundvoraussetzung für katalytisch aktive Heteropolysäuren ist jedoch die Fähigkeit des Ausbaus von Kristallwasser und die damit einhergehende Bildung von Defektstrukturen. Intrinsisch mit diesem notwendigen partiellen HPA-Zerfall geht allerdings auch die Möglichkeit einher, dass unter wiederholten thermischen Belastungen und langfristigem Einsatz der totale Zerfall von HPA-Katalysatoren dominiert. Damit sinkt die Aktivität, weil sich  $\text{MoO}_3$ -Domänen ausbilden, die für das MAC/MAS-System katalytisch inaktiv sind. Aus dieser wichtigen Erkenntnis heraus entwickelte sich die Überlegung, ob es alternative und gezielte präparative Strategien gibt, HPA-Katalysatoren mit dieser für die Katalyse förderlichen Vanadylspezies anzureichern. Durch diese modifizierten HPA-Systeme könnten entweder noch höhere Aktivitäten, verkürzte Einfahrzeiten oder ein verzögerter thermischer Zerfall einhergehen, was in jederlei Hinsicht zu einer Verbesserung der Wirtschaftlichkeit von HPA-katalysierten Verfahren beitragen könnte. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit eine nasschemische Imprägnierung (*incipient wetness impregnation*) von Vanadomolybdophosphorsäuren für das MAC/MAS-System untersucht. In einer orientierenden Versuchsreihe wurde hierzu der Standard-Katalysator ( $\text{Cs}_2\text{V-HPA}$ ) mit verschiedenen Lösungsmitteln und Vanadiumquellen imprägniert, um zu eruieren, welche Modifikationsstrategie sich reproduzierbar mit der HPA-

---

Synthese vereinbaren lässt. Hierbei erwies sich das System Vanadiumpentoxid gelöst in 0,4 M Oxalsäure (VPO/OS-Route) als geeignete Imprägnierlösung, um bezogen auf die Ausgangsstöchiometrie des Standard-Katalysators vor der Kalzinierung weitere 0,5 Vanadium-Äquivalente aufzubringen. Die hierdurch hergestellten modifizierten HPA-Katalysatoren zeigen bereits im Zustand „as prepared“, d.h. nach der Kalzinierung, jedoch vor ihrem ersten katalytischen Einsatz, eine signifikant ausgeprägte Vanadylbande bei  $1034\text{ cm}^{-1}$ . Zersetzungsprodukte wie  $\text{MoO}_3$  oder  $\text{V}_2\text{O}_5$  konnten in den Raman-Spektren nicht detektiert werden und auch sonst zeigten die Spektren den charakteristischen HPA-Raman-Fingerprint, was beides Indizien für eine erfolgreiche Herstellung sind. Im Vergleich zum nicht-modifizierten Standard-Katalysator ( $\text{Cs}_2\text{V}$ -HPA) weisen die modifizierten Homologen eine signifikant verbesserte Katalysator-performance auf – der Umsatz verdoppelte sich bei leicht erhöhter MAS-Selektivität und verminderter ES-Selektivität. Über eine Beladungsvariation im Bereich von 0 - 1 an zusätzlich eingebrachten Vanadium-Äquivalenten konnte eine Korrelation bzgl. der Intensität der Vanadylbande und der eingebrachten Vanadylspezies-Menge gezeigt werden.

#### **VERIFIZIERUNG DER PRÄPARATIONSMETHODIK AN EINEM INDUSTRIELLEN HPA-KATALYSATOR**

Die Modifikation von HPA-Katalysatoren über *incipient wetness impregnation* wurde an einer typischen Industrie-Katalysatorprobe getestet. Hierzu wurde ausgehend von dem bereitgestellten unkalzinierten Industrie-HPA-Katalysatorpräkursorpulver zunächst ein nicht-modifizierter Benchmark-Katalysator hergestellt. Dieser wurde im Standard-Experiment mit den zuvor beschriebenen eigens präparierten HPA-Katalysatoren verglichen und sowohl die Performance als auch die Spektren waren weitestgehend vergleichbar und auf einem ähnlichen Niveau.

Weiterhin wurden über die entwickelte Präparationsmethodik (VPO/OS-Route) imprägnierte Industrie-HPA-Katalysatoren hergestellt. Diese nachträglich modifizierten industriellen HPA-Katalysatoren zeigten in ihrer katalytischen Performance praktisch eine Ausbeuteverdoppelung gegenüber dem nicht-modifizierten Benchmark-HPA-Katalysator. Über eine Versuchsreihe konnte ein etwaiger Präparationseffekt der Imprägnierungsmethodik, z. B. das Benetzen mit Wasser oder 0,4 M Oxalsäure oder das zusätzliche Mörsern der Katalysatorsubstanz vor der Kalzinierung, eindeutig und sicher ausgeschlossen werden. Folglich ist die deutliche Aktivitätssteigerung ausschließlich auf die gezielte Aufbringung von oberflächlicher Vanadylspezies zurückzuführen. Über Versuche mit doppelter Katalysatoreinwaage (200 mg vs. 100 mg) konnte gezeigt werden, dass die verbesserte Performance auch für höhere Verweilzeiten noch gegeben ist.

---

Abschließend wurde in einem orientierenden Experiment eine Langzeitstabilitätsabschätzung (Stresstest) über zyklische TP-Reaktionsexperimente durchgeführt um eine erste Bewertung zur Stabilität der Katalysatoren abzuleiten. Hierbei wurden drei Stress-Zyklen auf den Katalysator simuliert, jeweils bestehend aus Aufheizen von 150 – 400 °C unter Einsatz von reaktivem Feedgas und nachgelagerten oxidativen Reoxidationsplateaus bei 300 °C. Auch hier zeigte der modifizierte Industrie-HPA-Katalysator ebenfalls eine deutlich bessere katalytische Performance sowie eine wesentlich gesteigerte und reproduzierbarere Stabilität. Hierbei war die katalytische Performance des dritten Stress-Zyklus für den modifizierten Katalysator bei gleichem Umsatz noch 10 % selektiver als die Performance des ersten Stress-Zyklus des nicht-modifizierten Katalysators.

---

## AUSBLICK

Das im Rahmen dieser Arbeit verfolgte Konzept einer *In-situ*-Raman-Studie zur Untersuchung der Selektivoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure an Heteropolysäuren bzgl. der Rolle von Vanadiumspezies bestätigt den hohen Stellenwert, den *In-situ*- und *Operando*-Methodiken für heterogen katalysierte Reaktionen eingenommen haben. Wohingegen Katalysatoren historisch nach dem Versuch-und-Irrtum-Prinzip oder durch Hochdurchsatz-Screenings entwickelt und verbessert wurden, besteht hierdurch die Möglichkeit rationales Katalysatordesign auf Basis von Struktur-Wirkungs-Beziehungen zu betreiben. Der wichtigste Aspekt hierbei, ist das Arbeiten bei prozessnahen Bedingungen bei dem die Informationen am katalytischen System untersucht werden, da sich Heteropolysäuren vor und nach der Reaktion teilweise gänzlich anders verhalten als unter Reaktionsbedingungen. Die für die Katalyse nicht essentielle Präsenz, jedoch gemäß der Literatur signifikant performancesteigernde Rolle von Vanadium und Vanadylspezies, konnte durch die Untersuchungen in dieser Arbeit bestätigt und weiter gefestigt werden. Darüber hinaus konnte erstmalig über die hier entwickelte Präparations-strategie der *incipient wetness impregnation* zur oberflächlichen Anreicherung dieser katalytisch wichtigen Vanadylspezies eine deutlich gesteigerte Katalysatorperformance nachgewiesen werden.

Zukünftig könnte über eine Kombination von verschiedenen Präparationsansätzen und *In-Situ*-Analytik gestützten Untersuchungen eine gezielte Verbesserung für dieses HPA-katalysierte System erarbeitet werden. Die Verwendung von Kern-Schale-Systemen, bei denen der Kern aus hochoberflächiger und thermisch stabiler vollversalzter HPA besteht und gleichzeitig eine Schale beinhaltet, auf welche die katalytisch aktive teilversalzte Spezies aufgebracht wird, erscheint vielversprechend. Die Dotierung mit Kupfer, Eisen und Nickel von HPA könnte neben dem Einsatz von Vanadium die gewünschten elektronischen Promoter-Eigenschaften weiter verbessern. Eine Kombination dieser verschiedenen präparativen Methoden könnte eventuell dazu führen, dass HPA-Katalysatoren aktiver oder langlebiger werden und somit schlussendlich der derzeitige wesentliche Langzeitstabilitätsnachteil minimiert wird.





---

## 7 Literaturverzeichnis

---

- [1] M. Moukwa, *Chem. World* **2010**, 50–52.
- [2] K. Albrecht, M. Stickler and T. Rhein, *Polymethacrylates - Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2013**.
- [3] W. Bauer, *Methacrylic Acid and Derivatives - Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2012**.
- [4] J.H. Teles, I. Hermans, G. Franz and R. Sheldon, *Oxidation - Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2015**.
- [5] K. Weissmehl and H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 4th Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2003**.
- [6] S. Krill, H. Offermanns and A. Rühling, *Chemie Unserer Zeit* **2019**, 53, 148–162.
- [7] G. Mestl, T. Ilkenhans, D. Spielbauer, M. Dieterle, O. Timpe, J. Kröhnert, F. Jentoft, H. Knözinger and R. Schlögl, *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, 210, 13–34.
- [8] T. Ilkenhans, B. Herzog, T. Braun and R. Schlögl, *J. Catal.* **1995**, 153, 275–292.
- [9] L. Marosi and C.O. Areán, *J. Catal.* **2003**, 213, 235–240.
- [10] H. Böhnke, J.W. Gaube and J.C. Petzoldt, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 8794–8800.
- [11] N. Mizuno and M. Misono, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 199–218.
- [12] A. Drochner, D. Ohlig, S. Knoche, N. Gora, M. Heid, N. Menning, T. Petzold and G.H. Vogel, *Top. Catal.* **2016**, 59, 1518–1532.
- [13] O. Watzemberger, T. Haeberle, D.T. Lynch and G. Emig, *Stud. Surf. Sci. Catal. - Catal. Deactiv.* **1991**, 68, 441–448.
- [14] Q. Huynh, Y. Schuurman, P. Delichere, S. Loricant and J.M.M. Millet, *J. Catal.* **2009**, 261, 166–176.
- [15] S. Illies and B. Kraushaar-Czarnetzki, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, 55, 8509–8518.
- [16] A. Brückner, G. Scholz, D. Heidemann, M. Schneider, D. Herein, U. Bentrup and M. Kant, *J. Catal.* **2007**, 245, 369–380.
- [17] K. Eguchi, T. Seiyama, N. Yamazoe, S. Katsuki and H. Taketa, *J. Catal.* **1988**, 111, 336–344.
- [18] T. Ilkenhans, H. Siegert and R. Schlögl, *Catal. Today* **1996**, 32, 337–347.
- [19] L. Marosi, G. Cox, A. Tenten and H. Hibst, *J. Catal.* **2000**, 194, 140–145.
- [20] G. Mestl, *J. Raman Spectrosc.* **2002**, 33, 333–347.
- [21] M.O. Guerrero-Pérez, M.C. Herrera, I. Malpartida, M.A. Larrubia, L.J. Alemany and M.A. Bañares, *Catal. Today* **2007**, 126, 177–183.
- [22] M.J.D. Mahboub, J.-L. Dubois, F. Cavani, M. Rostamizadeh and G.S. Patience, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 7703–7738.
- [23] K. Eguchi, Y. Toyozawa, N. Yamazoe and T. Seiyama, *J. Catal.* **1983**, 83, 32–41.
- [24] T. Seiyama, N. Yamazoe and K. Eguchi, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1985**, 24, 19–27.
- [25] N. Mizuno, T. Watanabe and M. Misono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64, 243–247.
- [26] M. Misono, I. Ono, G. Koyano and A. Atsushi, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 1305–1311.
- [27] B. Herzog, M. Wohlers and R. Schlögl, *Mikrochim. Acta* **1997**, 14, 703–704.
- [28] F. Jentoft, S. Klokishner, J. Kröhnert, J. Melsheimer, T. Ressler, O. Timpe, J. Wienold and R. Schlögl, *Appl. Catal. A Gen.* **2003**, 256, 291–317.
- [29] L. Weismantel and G. Emig, *Chemie Ing. Tech.* **1996**, 68, 721–723.
- [30] T. Haeberle and G. Emig, *Chem. Eng. Technol.* **1988**, 11, 392–402.
- [31] L.M. Deusser, J.C. Petzoldt, J.W. Gaube and H. Hibst, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37, 3230–3236.
- [32] L. Nakka, J.E. Molinari and I.E. Wachs, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 15544–15554.
- [33] J.E. Molinari, L. Nakka, T. Kim and I.E. Wachs, *ACS Catal.* **2011**, 1, 1536–1548.

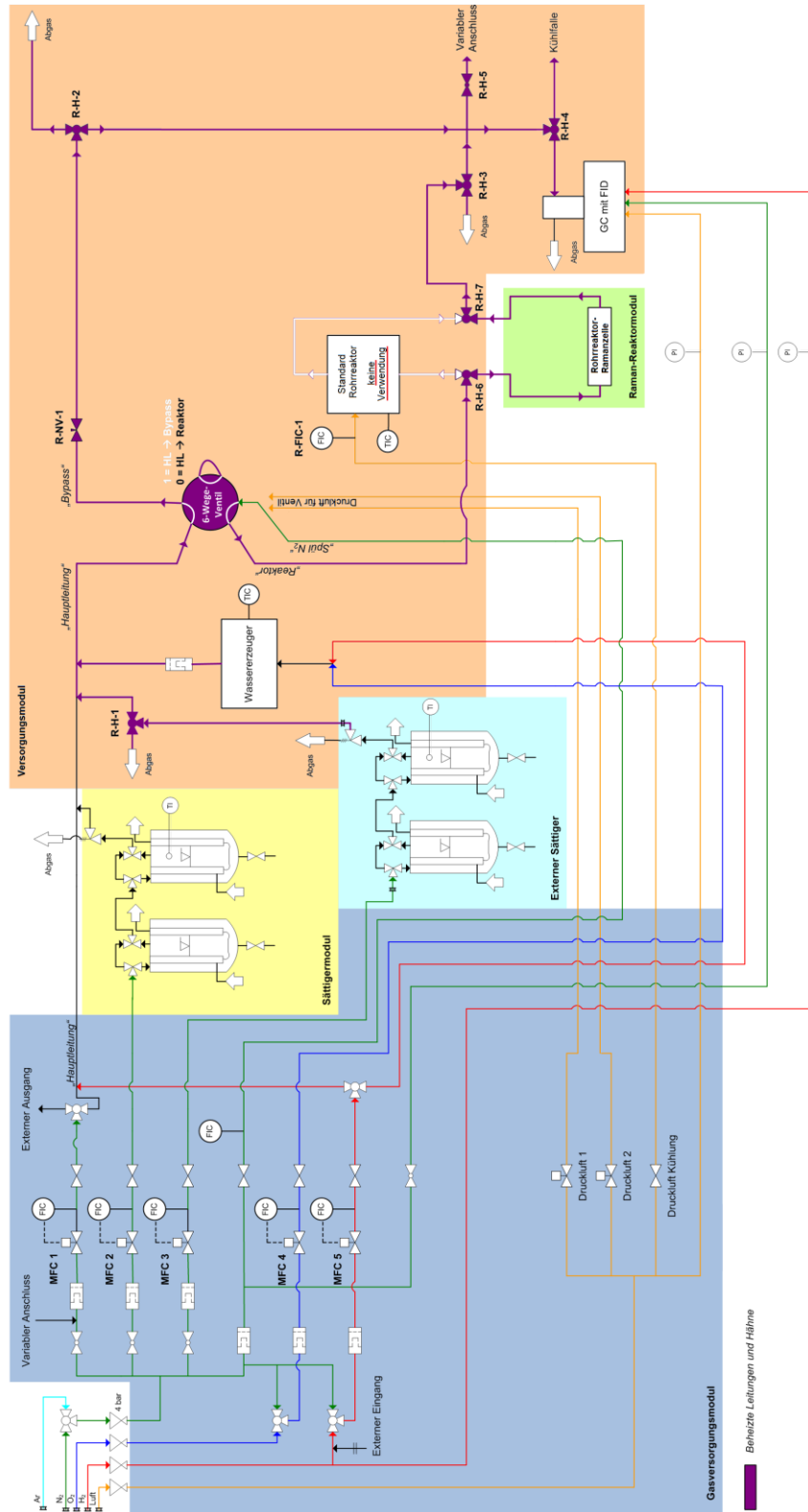
- 
- [34] I.E. Wachs and C.A. Roberts, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 5002–5017.
- [35] L.M. Deusser, J.W. Gaube, F.-G. Martin and H. Hibst, *11th Int. Congr. Catal. - 40th Anniv.* **1996**, 101, 981–990.
- [36] L. Zhou, L. Wang, Y. Diao, R. Yan and S. Zhang, *Mol. Catal.* **2017**, 433, 153–161.
- [37] M. Langpape, J.M.M. Millet, U.S. Ozkan and P. Delichère, *J. Catal.* **1999**, 182, 148–155.
- [38] V. Calvino-Casilda and M.A. Bañares, *Catal. Vol. 24* **2012**, 24, 1–47.
- [39] B.M. Weckhuysen, *Chem. Commun.* **2002**, 97–110.
- [40] I.E. Wachs and M.A. Bañares, *Handb. Adv. Methods Process. Oxid. Catal.* **2014**, 420–446.
- [41] A. Brückner, E. Kondratenko, V. Kondratenko, J. Radnik and M. Schneider, *Handb. Adv. Methods Process. Oxid. Catal.* **2014**, 496–548.
- [42] M.A. Bañares, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 5293–5301.
- [43] H. Becker, *Polymerisationsinhibierung von (Meth-)Acrylaten - Stabilisator- und Sauerstoffverbrauch*, Dissertation, TU Darmstadt, **2003**.
- [44] D. Arntz, A. Fischer, M. Höpp, S. Jacobi, J. Sauer, T. Ohara, T. Sato, N. Shimizu and H. Schwind, *Acrolein and Methacrolein - Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2007**.
- [45] W. Eng, J. Grinberg and M. Lin, *Tech. Proc. 2014 NSTI Nanotechnol. Conf. Expo, NSTI-Nanotech 2014* **2014**, 3, 253–256.
- [46] K. Nagai, *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, 221, 367–377.
- [47] G. Busca, F. Cavani, E. Etienne, E. Finocchio, A. Galli, G. Sella and F. Trifirò, *J. Mol. Catal. A Chem.* **1996**, 114, 343–359.
- [48] M. Sultan, S. Paul, M. Fournier and D. Vanhove, *Appl. Catal. A Gen.* **2004**, 259, 141–152.
- [49] F. Cavani, R. Mezzogori, A. Pigamo, F. Trifirò and E. Etienne, *Catal. Today* **2001**, 71, 97–110.
- [50] L. Zhou, S. Zhang, Z. Li, J. Scott, Z. Zhang, R. Liu and J. Yun, *RSC Adv.* **2019**, 9, 34065–34075.
- [51] K. Krauß, A. Drochner, M. Fehlings, J. Kunert and G.H. Vogel, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2000**, 162, 413–422.
- [52] H. Böhnke, J.C. Petzoldt, B. Stein and J.W. Gaube, *12th Int. Congr. Catal.* **2000**, 130, 1745–1750.
- [53] M. Misono, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2013**, 176, 97–155.
- [54] A. Göthlich, S. Kolizenburg and G. Schornick, *Chemie Unserer Zeit* **2005**, 39, 262–273.
- [55] Evonik, *Eudragit® Brochure EN*, **2019**.
- [56] DuPont, *Surlyn® Extrusion Guide Brochure EN*, **2003**.
- [57] J.F. Keggin and W.L. Bragg, *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character* **1934**, 144, 75–100.
- [58] C. Marchal-Roch and J.M.M. Millet, *Comptes Rendus l'Academie Des Sci. - Ser. IIC Chem.* **2001**, 4, 321–329.
- [59] S.H. Wang, S.A. Jansen and D.J. Singh, *J. Catal.* **1995**, 154, 137–150.
- [60] H. Nair, J.T. Miller, E.A. Stach and C.D. Baertsch, *J. Catal.* **2010**, 270, 40–47.
- [61] M. Fournier, C. Feumi-Jantou, C. Rabia, G. Hervé and S. Launay, *J. Mater. Chem.* **1992**, 2, 971–978.
- [62] Y. Zheng, H. Zhang, L. Wang, S. Zhang and S. Wang, *Front. Chem. Sci. Eng.* **2016**, 10, 139–146.
- [63] I.V. Kozhevnikov, *Catal. Rev.* **1995**, 37, 311–352.
- [64] A. Davydov, *Mol. Spectrosc. Oxide Catal. Surfaces* **2003**, 27–179.
- [65] B.W.L. Southward, J.S. Vaughan and C.T. Oconnor, *J. Catal.* **1995**, 153, 293–303.
- [66] E.M. Serwicka, J.B. Black and J.B. Goodenough, *J. Catal.* **1987**, 106, 23–37.

- 
- [67] K. Sakata, M. Misono and Y. Yoneda, *Chem. Lett.* **1980**, 9, 151–154.
- [68] P. Mars and D.W. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci.* **1954**, 3, 41–59.
- [69] M. Misono, Y. Konishi, M. Furuta and Y. Yoneda, *Chem. Lett.* **1978**, 7, 709–712.
- [70] M. Furuta, K. Sakata, M. Misono and Y. Yoneda, *Chem. Lett.* **1979**, 8, 31–34.
- [71] G.M. Brown, M.R. Noe-Spirlet, W.R. Busing and H.A. Levy, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1977**, 33, 1038–1046.
- [72] L. Zhou, L. Wang, S. Zhang, R. Yan and Y. Diao, *J. Catal.* **2015**, 329, 431–440.
- [73] J. He, Y. Liu, W. Chu and W. Yang, *Appl. Catal. A Gen.* **2018**, 556, 104–112.
- [74] M. Kanno, T. Yasukawa, W. Ninomiya, K. Ooyachi and Y. Kamiya, *J. Catal.* **2010**, 273, 1–8.
- [75] L. Marosi, G. Cox, A. Tenten and H. Hibst, *Catal. Letters* **2000**, 67, 193–196.
- [76] Y. Liu, J. He, W. Chu and W. Yang, *Catal. Sci. Technol.* **2018**, 8, 5774–5781.
- [77] N. Essayem, G. Coudurier, M. Fournier and J.C. Védrine, *Catal. Letters* **1995**, 34, 223–235.
- [78] L. Yang, H. Zhang, R. Yan, X. Zhang, G. Zhang and B. Ren, *Adv. Mater. Res.* **2012**, 550–553, 252–256.
- [79] S. Soled, S. Miseo, G. McVicker, W.E. Gates, A. Gutierrez and J. Paes, *Catal. Today* **1997**, 36, 441–450.
- [80] J.M. Tatibouët, C. Montalescot and K. Brückman, *Appl. Catal. A Gen.* **1996**, 138, 0–5.
- [81] C. Marchal-Roch, C. Julien, J.F. Moisan, N. Leclerc-Laronze, F.X. Liu and G. Hervé, *Appl. Catal. A Gen.* **2004**, 278, 123–131.
- [82] I.V. Kozhevnikov, A. Sinnema and H. van Bekkum, *Catal. Letters* **1995**, 34, 213–221.
- [83] I.N. Filimonov and W.H. Lee, *Catal. Letters* **2009**, 131, 70–75.
- [84] L. LEVY, *J. Catal.* **1982**, 76, 385–392.
- [85] K.-H. Boehning, G. Duembgen, U. Hammon, R. Krabetz, F. Merger, M. Schwarzmann, F. Thiessen and G.H. Vogel, *Massen der allgemeinen Formel Mo<sub>12</sub>PaVbX<sub>1c</sub>X<sub>2d</sub>X<sub>3e</sub>SbfRegShOn.*, Patent-EP0467144B1, **1991**.
- [86] T. Haeberle, H.-J. Siegert and W. Gruber, *Katalytische Oxidation von Isobutan zu Methacrylsäure und Methacrolein*, Patent-EP0600333B1, **1993**.
- [87] S. Yasuda, J. Hirata, M. Kanno, W. Ninomiya, R. Otomo and Y. Kamiya, *Appl. Catal. A Gen.* **2019**, 570, 164–172.
- [88] X. Li and Y. Zhang, *ACS Catal.* **2016**, 6, 2785–2791.
- [89] I.E. Wachs, *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, 391, 36–42.
- [90] S. Paul, W. Chu, M. Sultan and E. Bordes-Richard, *Sci. China Chem.* **2010**, 53, 2039–2046.
- [91] B.M. Weckhuysen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 4351–4360.
- [92] J.J.H.B. Sattler, A.M. Beale and B.M. Weckhuysen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 12095–12103.
- [93] B. Dietzek, D. Cialla, M. Schmitt and J. Popp, *Confocal Raman Microsc.* **2010**, 21–42.
- [94] C.V. Raman and K.S. Krishnan, *Nature* **1928**, 121, 501–502.
- [95] O. Hollricher, *Confocal Raman Microsc.* **2011**, 43–60.
- [96] M. Minsky, *Microscopy Apparatus*, US3013467, **1957**.
- [97] A. Tenten, U. Hammon, P. Weidlich and W. Doerflinger, *Verfahren zur Regenerierung von im Rahmen katalytischer Gasphasenoxidationen niederer organischer Verbindungen verbrauchten Multimetalloxid-Oxidationskatalysatoren*, Patent-EP0609751B1, **1994**.
- [98] Büchi Labortechnik AG Switzerland, *B-290 Product Brochure DE*, **2018**.
- [99] D. Ohlig, *Heteropolysäurenkatalysierte Oxidation von Methacrolein*, Bachelor-Thesis, TU Darmstadt, **2012**.
- [100] M. Heid, *Vergleichende Studie zur Sauerstoffdynamik in Mo/V/W-Mischoxid-Katalysatoren in der Selektivoxidation  $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigter Aldehyde*, Dissertation, TU Darmstadt, **2018**.

- 
- [101] G.H. Vogel, *Lehrbuch Chemische Technologie - Grundlagen Verfahrenstechnischer Anlagen*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2004**.
- [102] D. Tuschel, *Spectroscopy* **2016**, 31, 14–23.
- [103] B.T. Bowie, D.B. Chase, I.R. Lewis and P.R. Griffiths, *Handb. Vib. Spectrosc.* **2006**, 2355–2378.
- [104] G.E. Walrafen and P.N. Krishnan, *Appl. Opt.* **1982**, 21, 359–360.
- [105] N.J. Overall, *Appl. Spectrosc.* **2009**, 63, 245A-262A.
- [106] N. Dürr, *Partialoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure an Heteropolysäurekatalysatoren*, Dissertation, TU Darmstadt, **2014**.
- [107] N. Menning, *Vergleichende Studie über die Partialoxidation von Methacrolein und Acrolein an einem Mo/V/W-Mischoxid*, Dissertation, TU Darmstadt, **2016**.
- [108] C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot and R. Franck, *Spectrochim. Acta* **1976**, 32A, 587–597.
- [109] R. Thouvenot, M. Fournier, R. Franck and C. Rocchiccioli-Deltcheff, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 598–605.
- [110] S.J. Tinnemans, M.H.F. Kox, T.A. Nijhuis, T. Visser and B.M. Weckhuysen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 211–216.
- [111] R.P. Vidano, D.B. Fischbach, L.J. Willis and T.M. Loehr, *Solid State Commun.* **1981**, 39, 341–344.
- [112] N. Dürr, K. Kantchev, A. Drochner and G.H. Vogel, *Chemie Ing. Tech.* **2012**, 84, 1234.
- [113] J.A. Dean and N.A. Lange, *Lange's Handbook of Chemistry*, 15th Edition, McGraw-Hill, New York, **1999**.
- [114] Bruker Optik GmbH, *Bruker Senterra - Raman Microscopes Product Brochure EN*, **2013**.

# 8 Anhang

## 8.1 Rohrreaktor-Kinetikapparatur



**Abbildung 8-1:** Detailliertes Fließbild der aufgebauten und verwendeten Versuchsanlage.

**Tabelle 8-1:** Liste der verwendeten Reingase innerhalb der Gasversorgung.

Gas	Summenformel	Hersteller	Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	Reinheit
Helium <sup>(1)</sup>	He	Westfalen AG	4,00	5.0
Sauerstoff	O <sub>2</sub>	Westfalen AG	32,00	3.5
Stickstoff	N <sub>2</sub>	Linde	28,01	>3.0 <sup>(2)</sup>
Wasserstoff	H <sub>2</sub>	Westfalen AG	2,02	5.0

<sup>(1)</sup> = Inertgas TP-Reaktionsapparatur, welches bewusst gewählt wurde aufgrund des Massenspektrometers (m/z=4).

<sup>(2)</sup> = kaltvergaster Stickstoff aus Hausleitung

**Tabelle 8-2:** Betriebstemperaturen der relevanten Bauteile der Versuchsanlage.

Bauteil	Temperatur / °C
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Wassererzeuger	280
elektrische Rohrbegleitheizung	170
Heiz/Kühlkreislauf, MAC-Sättiger 1. Stufe (Übersättigung)	15,7
Heiz/Kühlkreislauf, MAC-Sättiger 2. Stufe (Sättigung)	15,2
Rohrreaktor in Raman-Messzelle	RT bis 330
CCD-Detektor im Raman-Mikroskop	-65

**Tabelle 8-3:** MFC-Einstellung und Zusammensetzung des Reaktionsgases ( $\triangleq$  Feedgas).

MFC-Nr.	Komponente	Eingangsvolumenstrom $\dot{V}_i$ / NmL min <sup>-1</sup>	resultierender Volumenstrom $\dot{V}_i$ / NmL min <sup>-1</sup>
MFC 1	Stickstoff (über Hauptleitung)	7,6	7,6 (N <sub>2</sub> )
MFC 2	Stickstoff (über Sättiger)	8,0	8,0 (N <sub>2</sub> )+1,0 (MAC)
MFC 4	Sauerstoff	2,7	2,0 (O <sub>2</sub> )
MFC 5	Wasserstoff	1,4	1,4 (H <sub>2</sub> O)

Komponente	resultierender Volumenstrom $\dot{V}_i$ / NmL min <sup>-1</sup>	resultierender Volumenanteil $\varphi_i$ / % (L L <sup>-1</sup> )
Methacrolein (MAC)	1,0	5
Sauerstoff (O <sub>2</sub> )	2,0	10
Wasser (H <sub>2</sub> O)	1,4	7
Stickstoff (N <sub>2</sub> )	15,6 (= 7,6 + 8,0)	78
Summe (Total)	20,0	100



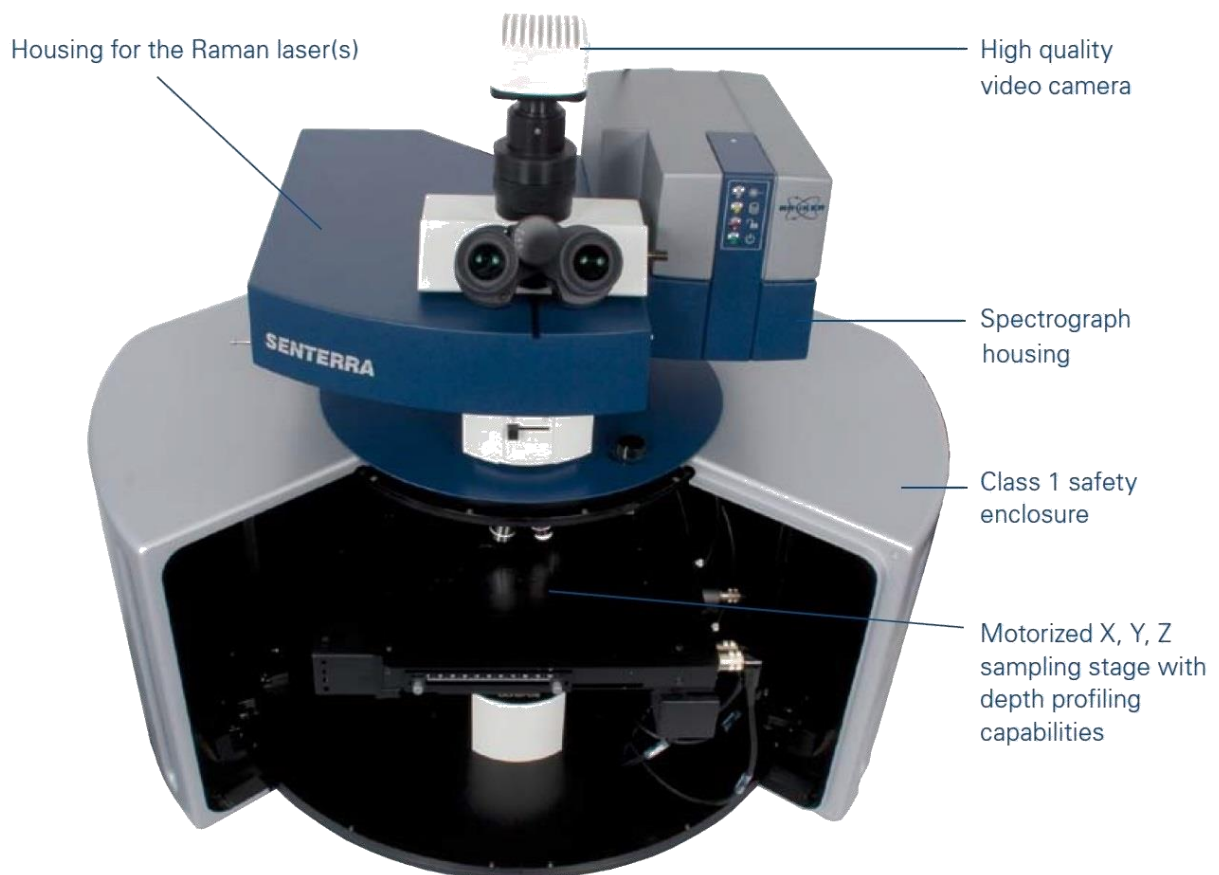
## 8.2 Raman-Mikroskop – Bruker Senterra

**Tabelle 8-4:** Technische Daten des eingesetzten Raman-Mikroskops - Bruker Senterra.  
(Werte in **Fett**druck repräsentieren die Standard-Messeinstellung innerhalb dieser Arbeit)

Laser	$\lambda_{\text{Laser}}$ / nm	Lasertyp	Farbe	max. Leistung / mW	Gitter / Linien mm <sup>-1</sup>	Auflösung / cm <sup>-1</sup>
	532	Nd:YAG	grün	50	<b>400</b> 1200	<b>9-15</b> 3-5
	633	HeNe	orangerot	35	400 <b>1800</b>	9-15 3-5
	785	Diode	Infrarot/farblos	100	400 1200	9-15 3-5

Mikroskop	Objektive ( <i>Olympus®</i> )		Leistungsfilter	Blenden	CCD-Detektor
	MPlan 20x WD = 1,3 mm; NA = 0,4		100 % der max. Leistung Transmission	50 $\mu\text{m}$ (rund)	<b>1024 x 256 Pixel,</b> <b>Peltier-Element</b> <b>gekühlt,</b> <b>-65 °C Betriebs-</b> <b>temperatur</b>
			50 % der max. Leistung Transmission	25 $\mu\text{m}$ (rund)	
	MPlan 50x WD = 0,38 mm; NA = 0,75		25 % der max. Leistung Transmission	<b>50 x 1000 <math>\mu\text{m}</math></b> <b>(Spalt)</b>	
			10 % der max. Leistung Transmission	25 x 1000 $\mu\text{m}$ (Spalt)	<b>60 Co-Additionen</b> <b>je 10 s</b> <b>Integrationszeit</b>
	<b>LMPlan 20x (Long Range)</b> <b>WD = 12 mm; NA = 0,4</b>		<b>1 % der max. Leistung</b> <b>Transmission</b>	2 mm (für Service) (rund)	



**Abbildung 8-2:** Exemplarische Fotografie des Senterra Raman-Mikroskops (Bruker).<sup>[114]</sup>

## 8.3 Online-Gaschromatograph und Kalibrierung

Tabelle 8-5: Säulenparameter der eingesetzten GC-Kapillarsäule FS-FFAP-CB-0.5 K (*CS-Chromatography*).

Säulenparameter	
Beschichtung	Polyethylenglykol, partiell verestert mit 2-Nitroterephthalsäure
Max. Temperatur	220 °C
Länge	25 m
Außendurchmesser	0,44 mm
Innendurchmesser	0,32 mm
Filmdicke	50 µm

Tabelle 8-6: Betriebstemperaturen des *Online*-Gaschromatographen (*Dani Monocolumn*).

Komponente	Temperatur / °C
Injektor	170
FID	170
Ofen Starttemperatur	70
Ofen Endtemperatur	190
Ofen Heizrate	10 K min <sup>-1</sup>

Tabelle 8-7: Stoffdaten der kalibrierten Komponenten und die zugehörigen Kalibriergeraden.

Komponente	Methacrolein MAC	Methacrylsäure MAS	Essigsäure ES
Summenformel	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Hersteller	BASF SE	BASF SE	Acros Organics
Reinheit / %	>95 (technisch)	>95 (technisch)	99,8
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	70,09	86,09	60,05
Schmelz- / Siedepunkt / °C	-81 / 73	15 / 161	17 / 118
Retentionszeit / min	2,9	12,6	9,5
Kalibriergerade	y = 41,33x R <sup>2</sup> = 0,99	y = 36,91x R <sup>2</sup> = 1,00	y = 10,76x R <sup>2</sup> = 0,99

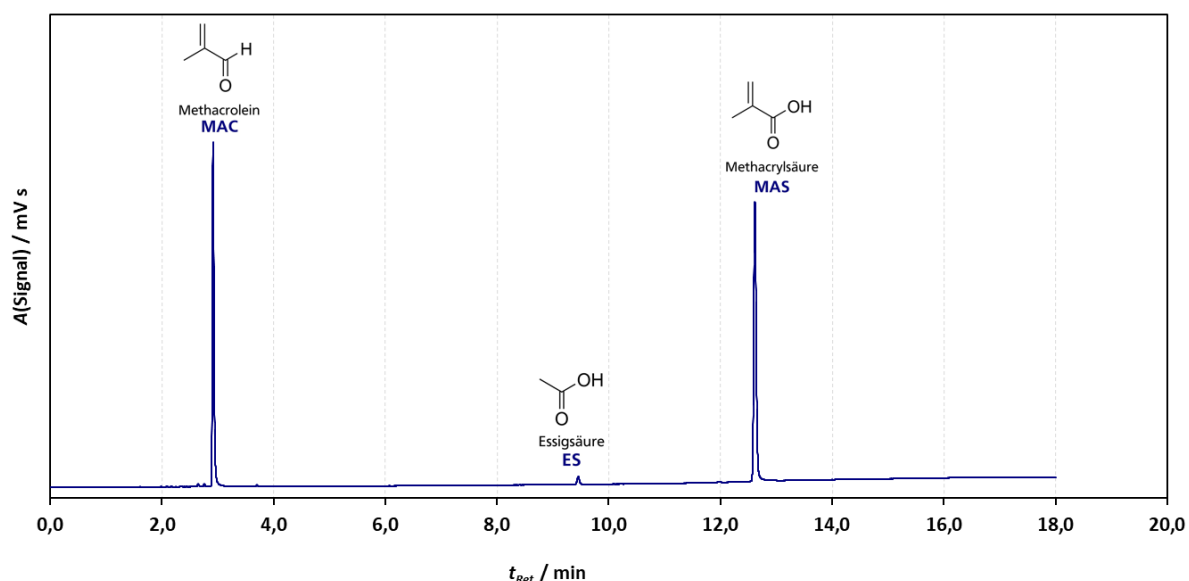
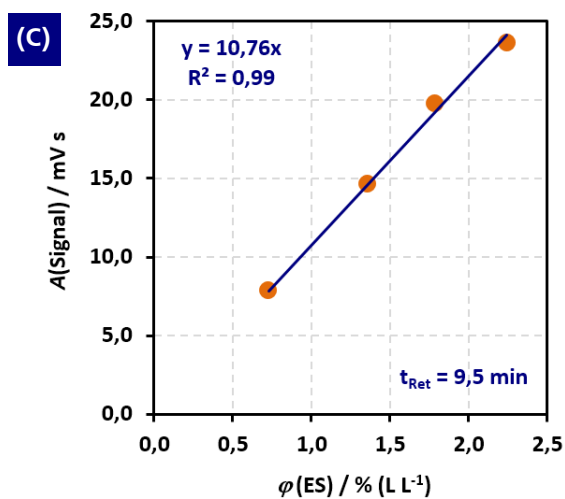
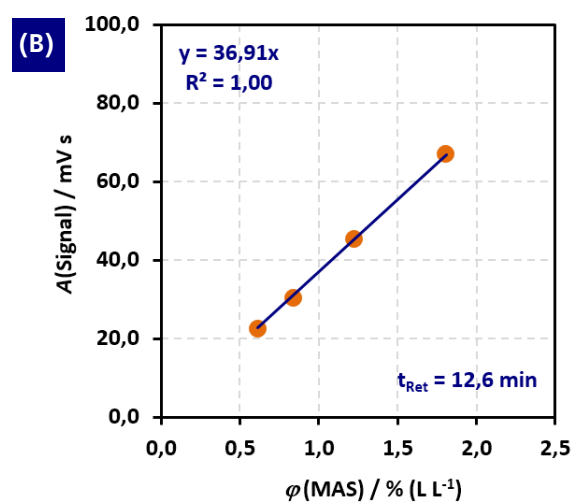
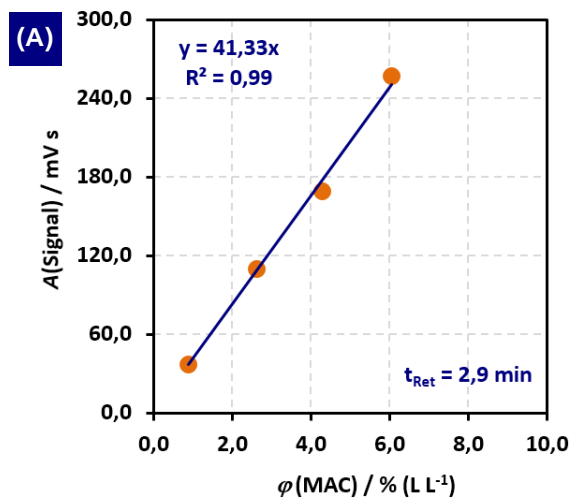


Abbildung 8-3: Exemplarisches GC-Chromatogramm mit den jeweiligen drei Peaks der Komponenten.





**Abbildung 8-4:** Übersicht über die Kalibriergeraden der drei flüssigen organischen Komponenten **(A)** Methacrolein, **(B)** Methacrylsäure und **(C)** Essigsäure. Innerhalb jeder Vier-Punkt-Kalibrierung wurde jeder Wert dreifach bestimmt.

## 8.4 Katalysator und Versuchsübersicht

**Tabelle 8-8:** Übersicht der verschiedenen Chargen der hergestellten unkalzinierten HPA-Katalysatorpräkursorpulver sowie die verschiedenen Einwaagen an Ausgangsverbindungen bei der nasschemischen Präparation. Alle Chargen an HPA-Katalysatorpräkursorpulver wurden mit dem in **Kapitel 4.1.4** beschriebenen Vorgehen unter identischen Bedingungen kalziniert.

Charge	Katalysator	Einwaage Molybdän-Quelle (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> x 4 H <sub>2</sub> O / g	Einwaage Vanadium-Quelle NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> / g	Einwaage Phosphor-Quelle H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (45 % g g <sup>-1</sup> ) / g	Einwaage Cäsium-Quelle CsNO <sub>3</sub> / g
A	Cs <sub>2</sub> V-HPA	28,776	1,719	3,195	5,776
B	Cs <sub>2</sub> V-HPA	28,778	1,719	3,207	5,776
C	Cs <sub>2</sub> V-HPA	28,776	1,719	3,200	5,776
D <sup>(1)</sup>	Cs <sub>2</sub> V-HPA	28,776	1,719	3,199	5,776
E	Cs <sub>2</sub> V-HPA	28,782	1,718	3,199	5,779
F	Cs <sub>0</sub> V-HPA	33,042	1,975	3,675	-
G	Cs <sub>1</sub> V-HPA	30,760	1,838	3,417	3,089
H	Cs <sub>2</sub> V-HPA	28,776	1,720	3,198	5,776
I	Cs <sub>3</sub> V-HPA	27,035	1,618	3,091	8,145
J	Cs <sub>4</sub> V-HPA	25,493	1,526	2,839	10,260
K	Cs <sub>0</sub> -HPA	35,176	-	3,586	-
L	Cs <sub>1</sub> -HPA	32,804	-	3,348	3,022
M	Cs <sub>2</sub> -HPA	30,735	-	3,133	5,656
N	Cs <sub>3</sub> -HPA	28,907	-	2,949	7,837
O	Cs <sub>2</sub> V-HPA	28,776	1,720	3,200	5,777
Z <sup>(2)</sup>	Cs <sub>x</sub> V <sub>y</sub> -HPA <sup>(2)</sup>	k.a. <sup>(2)</sup>	k.a. <sup>(2)</sup>	k.a. <sup>(2)</sup>	k.a. <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> = Diese HPA-Charge wurde in **Kapitel 5.1.3.1 bis 5.1.3.3** ohne Analytik bezüglich der Katalysatorperformance eingesetzt und ist daher nicht in der nachfolgenden **Tabelle 8-9** aufgelistet.

<sup>(2)</sup> = Die Zusammensetzung der Industrie-HPA ist aufgrund des Geheimhaltungsabkommens unbekannt.

**Tabelle 8-9:** Übersicht alle Versuche und Katalysatoren. In **Rot** markiert sind die HPA-Katalysatoren, die über *incipient wetness impregnation* modifiziert wurden und vermehrt mit Oberflächen-Vanadylspezies angereichert wurden.

Nr.	Katalysator	Charge	Besonderheit	$U_{MAC}$ / %	$S_{MAS}$ / %	$S_{ES}$ / %	$A_{MAS}$ / %	$A_{ES}$ / %
1	Cs <sub>2</sub> V-HPA	A	unabhängiger Versuch 1	14	60	7	8	1
2	Cs <sub>2</sub> V-HPA	A	unabhängiger Versuch 2	13	63	7	8	1
3	Cs <sub>2</sub> V-HPA	A	unabhängiger Versuch 3	12	70	9	9	1
4	Cs <sub>2</sub> V-HPA	B1	unabhängige Kalzinierung 1	15	64	8	10	1
5	Cs <sub>2</sub> V-HPA	B2	unabhängige Kalzinierung 2	16	62	7	10	1
6	Cs <sub>2</sub> V-HPA	B3	unabhängige Kalzinierung 3	12	74	11	9	1
7	Cs <sub>2</sub> V-HPA	C	komplett unabhängige Präparation	18	56	7	10	1
8	Cs <sub>2</sub> V-HPA	E	0 % (L L <sup>-1</sup> ) O <sub>2</sub> – Sauerstoffvariation	<2	-	-	-	-
9	Cs <sub>2</sub> V-HPA	E	5 % (L L <sup>-1</sup> ) O <sub>2</sub> – Sauerstoffvariation	13	62	8	8	1
10	Cs <sub>2</sub> V-HPA	E	10 % (L L <sup>-1</sup> ) O <sub>2</sub> – Sauerstoffvariation	14	68	8	10	1
11	Cs <sub>2</sub> V-HPA	E	15 % (L L <sup>-1</sup> ) O <sub>2</sub> – Sauerstoffvariation	16	66	7	10	1
12	Cs <sub>2</sub> V-HPA	E	0 % (L L <sup>-1</sup> ) H <sub>2</sub> O – Wasservariation	10	50	3	5	<1
13	Cs <sub>2</sub> V-HPA	E	5 % (L L <sup>-1</sup> ) H <sub>2</sub> O – Wasservariation	13	62	8	8	1
14	Cs <sub>2</sub> V-HPA	E	15 % (L L <sup>-1</sup> ) H <sub>2</sub> O – Wasservariation	15	58	8	9	1
15	Cs <sub>2</sub> V-HPA	E	30 % (L L <sup>-1</sup> ) H <sub>2</sub> O – Wasservariation	17	46	10	8	2
16	Cs <sub>0</sub> V-HPA	F	H <sub>4</sub> PVMO <sub>11</sub> O <sub>40</sub> – Versalzungsreihe	9	54	6	5	<1
17	Cs <sub>1</sub> V-HPA	G	Cs <sub>1</sub> H <sub>3</sub> PVMO <sub>11</sub> O <sub>40</sub> – Versalzungsreihe	13	51	7	7	1
18	Cs <sub>2</sub> V-HPA	H	Cs <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PVMO <sub>11</sub> O <sub>40</sub> – Versalzungsreihe	18	52	8	9	1
19	Cs <sub>3</sub> V-HPA	I	Cs <sub>3</sub> H <sub>1</sub> PVMO <sub>11</sub> O <sub>40</sub> – Versalzungsreihe	20	45	14	9	3
20	Cs <sub>4</sub> V-HPA	J	Cs <sub>4</sub> PVMO <sub>11</sub> O <sub>40</sub> – Versalzungsreihe	<2	-	-	-	-
21	Cs <sub>0</sub> -HPA	K	H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> – Versalzungsreihe V-frei	6	64	3	4	<1
22	Cs <sub>1</sub> -HPA	L	Cs <sub>1</sub> H <sub>2</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> – Versalzungsreihe V-frei	7	54	6	4	<1
23	Cs <sub>2</sub> -HPA	M	Cs <sub>2</sub> H <sub>1</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> – Versalzungsreihe V-frei	12	58	8	7	1
24	Cs <sub>3</sub> -HPA	N	Cs <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> – Versalzungsreihe V-frei	<2	-	-	-	-
25	Cs <sub>2</sub> V-HPA	O	nicht-modifizierte Referenz	16	54	9	9	1
26	Cs <sub>2</sub> V-HPA/mod	O/mod(I)	modifiziert mit VOSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	19	65	6	12	1
27	Cs <sub>2</sub> V-HPA/mod	O/mod(II)	modifiziert mit VOSO <sub>4</sub> /MeOH	18	69	4	12	1
28	Cs <sub>2</sub> V-HPA/mod	O/mod(III)	modifiziert mit V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Oxalsäure	21	50	4	11	1
29	Cs <sub>2</sub> V-HPA/mod	B/mod(1)	modifiziert über VPO/OS Route (1)	27	71	7	19	2
30	Cs <sub>2</sub> V-HPA/mod	B/mod(2)	modifiziert über VPO/OS Route (2)	29	72	6	20	2
31	Cs <sub>2</sub> V-HPA/mod	E/mod(0,25)	modifiziert über VPO/OS, 0,25 : 1	33	73	5	24	2
32	Cs <sub>2</sub> V-HPA/mod	E/mod(0,50)	modifiziert über VPO/OS, 0,50 : 1	32	70	5	22	2
33	Cs <sub>2</sub> V-HPA/mod	E/mod(0,75)	modifiziert über VPO/OS, 0,75 : 1	26	70	6	18	2
34	Cs <sub>2</sub> V-HPA/mod	E/mod(1,00)	modifiziert über VPO/OS, 1,00 : 1	18	66	7	12	1
35	Cs <sub>x</sub> V <sub>y</sub> -HPA	Z(1)	nicht-modifizierte Industrie-HPA (1)	23	67	3	15	1
36	Cs <sub>x</sub> V <sub>y</sub> -HPA	Z(2)	nicht-modifizierte Industrie-HPA (2)	20	68	4	13	1
37	Cs <sub>x</sub> V <sub>y</sub> -HPA/mod	Z/mod(1)	Industrie-HPA – modifiziert mit VPO/OS (1)	50	78	5	39	2
38	Cs <sub>x</sub> V <sub>y</sub> -HPA/mod	Z/mod(2)	Industrie-HPA – modifiziert mit VPO/OS (2)	42	80	4	34	2
39	Cs <sub>x</sub> V <sub>y</sub> -HPA/mod	Z/mod(3)	Industrie-HPA – modifiziert mit VPO/OS (3)	46	79	4	37	2
40	Cs <sub>x</sub> V <sub>y</sub> -HPA	Z/BP-A	Industrie-HPA – Blindprobe A – H <sub>2</sub> O	22	70	2	15	1
41	Cs <sub>x</sub> V <sub>y</sub> -HPA	Z/BP-B	Industrie-HPA – Blindprobe B – Oxalsäure	21	70	5	15	1
42	Cs <sub>x</sub> V <sub>y</sub> -HPA	Z/BP-C	Industrie-HPA – Blindprobe C – gemörsert	18	75	2	14	1
43	Cs <sub>x</sub> V <sub>y</sub> -HPA	Z	nicht-modifizierte Industrie-HPA – 200 mg <sup>(1)</sup>	33	80	5	27	1
44	Cs <sub>x</sub> V <sub>y</sub> -HPA/mod	Z/mod	Industrie-HPA mod. via VPO/OS – 200 mg <sup>(1)</sup>	63	80	8	50	5

<sup>(1)</sup> = Versuche zur Massenvariation mit 200 mg Katalysatorschüttung/-einwaage.

Alle anderen Versuche wurden mit der Standard-Katalysatormenge von 100 mg durchgeführt.

## 8.5 Verwendete Chemikalien zur Katalysatorherstellung

Tabelle 8-10: Verwendete Chemikalien zur Herstellung der hergestellten HPA-Katalysatorpräkursoren.

Bezeichnung	Formel	Hersteller	CAS-Nr.	$M$ / $\text{g mol}^{-1}$	Reinheit/Gehalt / %
Ammoniumheptamolybdat-Tetrahydrat	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$	Fluka	12054-85-2	1235,9	$\geq 99$
Ammoniummetavanadat	$\text{NH}_4\text{VO}_3$	Carl Roth	7803-55-6	117,0	$\geq 99,8$
Cäsiumnitrat	$\text{CsNO}_3$	Sigma-Aldrich	7789-18-6	194,9	$\geq 99$
<i>ortho</i> -Phosphorsäure <sup>(1)</sup>	$\text{H}_3\text{PO}_4$	Carl Roth	7664-38-2	98,0	85 <sup>(1)</sup>
Vanadylsulfat-Pentahydrat	$\text{VOSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$	Acros	12439-96-2	253,1	$\geq 99$
Methanol	$\text{CH}_3\text{OH}$	Acros	67-56-1	32,0	$\geq 99$
Vanadiumpentoxid	$\text{V}_2\text{O}_5$	Acros	1314-62-1	181,9	$\geq 99,6$
Oxalsäure-Dihydrat <sup>(2)</sup>	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	Merck	6153-56-6	126,1	$\geq 99$

<sup>(1)</sup> = Die verdünnte Phosphorsäure mit 45 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) wurde gemäß Mischungskreuz aus der kommerziell erhältlichen 85 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Phosphorsäure durch die Zugabe von destilliertem Wasser hergestellt (im Verhältnis 9 : 8).

<sup>(2)</sup> = Die wässrige 0,4 M Oxalsäure wurde aus der kommerziell erhältlichen Oxalsäure durch die Zugabe von destilliertem Wasser hergestellt (ca. 504 mg Oxalsäure-Dihydrat auf 10 mL destilliertes Wasser)

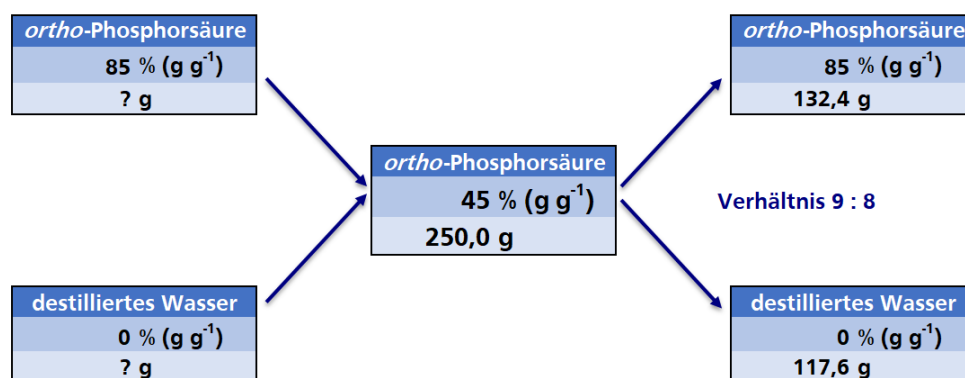





Abbildung 8-5: Mischungskreuz für die Herstellung von 250 g an 45 %iger ( $\text{g g}^{-1}$ ) Phosphorsäure.

## 8.6 Herstellung der vanadylhaltigen Imprägnierlösungen

**Tabelle 8-11:** Übersicht über die verwendeten Imprägnierlösungen zur *Incipient Wetness Impregnation* von HPA-Katalysatoren sowie die beispielhafte Zusammensetzungen im Falle der Standard-Imprägnierung, bei der 0,5 weitere Vanadium-Äquivalente auf den Standard-Katalysator eingebracht werden.

Imprägnierlösungen		VOSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	VOSO <sub>4</sub> /MeOH	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Oxalsäure
<b>Beschreibung</b>		Vanadylsulfat-Pentahydrat in Wasser	Vanadylsulfat-Pentahydrat in Methanol	Vanadium-pentoxid in 0,4 M Oxalsäure
<b>Interne Abkürzung</b>		VS/W-Route	VS/M-Route	VPO/OS-Route
<b>Vanadium-Präkursor</b>				
Präkursor	-	Vanadylsulfat-Pentahydrat	Vanadylsulfat-Pentahydrat	Vanadium-Pentoxid
Formel	-	VOSO <sub>4</sub> x 4H <sub>2</sub> O	VOSO <sub>4</sub> x 4H <sub>2</sub> O	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Einwaage	mg	625	625	223
Molmasse	g mol <sup>-1</sup>	253,1	253,1	181,9
Stoffmenge an Vanadium	mmol	2,445	2,445	2,445
<b>Imprägniermedium</b>				
Medium	-	Wasser	Methanol	0,4 M Oxalsäure
Formel	-	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (aq)
Volumen	mL	10	10	10
<b>fertige Imprägnierlösung</b>				
Farbgebung		hellblau, klar	türkisblau, klar	tiefblau, klar
				
Vanadium-Konzentration	mmol <sub>(V)</sub> mL <sup>-1</sup>	0,244	0,244	0,244
<b>Standard-Imprägnierung einer Cs<sub>2</sub>V-HPA/mod</b>				
Einwaage HPA-Präkursor	mg	1500	1500	1500
Molmasse	g mol <sup>-1</sup>	2045,1	2045,1	2045,1
Stoffmenge (HPA)	mmol	0,733	0,733	0,733
Stoffmenge (Vanadium in HPA)	mmol	0,733	0,733	0,733
Stoffmenge an durch Imprägnierung eingebrachtes Vanadium bei 1500 µL	mmol <sub>(V)</sub>	0,367	0,367	0,367
durch Imprägnierung zusätzlich eingebrachte Vanadium-Äquivalente bzw. Verhältnis V <sub>IMP</sub> : V <sub>HPA</sub> <sup>(1)</sup>	-	0,5 : 1	0,5 : 1	0,5 : 1

<sup>(1)</sup> = Die Beladungsvariationen wurden, je nach gewünschter Beladungsmenge für das zusätzlich eingebrachte Vanadium, durch unterschiedliche Gesamtvolumina an Imprägnierlösung realisiert (z. B. 3000 µL für 1 : 1, usw.).



---

---

## Eidesstattliche Erklärung

---

### Erklärung gemäß §9 Promotionsordnung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Alle wörtlichen und paraphrasierten Zitate wurden angemessen kenntlich gemacht. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder einer ähnlichen Fassung zu keinem Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht.

Darmstadt,

---

(Krasimir Milenov Kantchev)





---

---

## Eidesstattliche Erklärung

---

### Erklärung gemäß §8(1) Promotionsordnung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorgelegte Dissertation selbstständig und nur mit den mir zu zulässigen Hilfsmitteln angefertigt habe und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in einer ähnlichen Fassung zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht. Die schriftliche Version stimmt mit der elektronischen Version überein. Die identische elektronische Version für die Durchführung des Promotionsverfahrens liegt vor.

Darmstadt,

---

(Krasimir Milenov Kantchev)